



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne i elektromechaniczne materiałów opartych na $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Author: Grzegorz Klimkowski

Citation style: Klimkowski Grzegorz. (2016). Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne i elektromechaniczne materiałów opartych na $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI

WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH

P R A C A D O K T O R S K A

mgr Grzegorz KLIMKOWSKI

**Technologia otrzymywania, właściwości elektryczne
i elektromechaniczne materiałów opartych na**

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

PROMOTOR

Prof. UP dr hab. JAN SUCHANICZ

SOSNOWIEC 2016

Spis treści

Wstęp	4
CZĘŚĆ LITERATUROWA	6
1. Dielektryki	7
1.1. Mechanizmy polaryzacji dielektryków	9
1.1.1. Polaryzacja elektronowa	9
1.1.2. Polaryzacja jonowa	11
1.1.3. Polaryzacja dipolowa	13
1.1.4. Indukcja elektryczna	16
2. Zjawiska w dielektrykach	18
2.1. Zjawisko piezoelektryczne	18
2.2. Zjawisko elektrostrykcji	24
3. Ferroelektryki	26
3.1. Struktura domenowa	27
3.2. Pętla histerezy	29
3.3. Przemiany fazowe	31
3.4. Zachowanie materiałów ferroelektrycznych w słabych i silnych polach elektrycznych	34
3.5. Rodzaje materiałów ferroelektrycznych i ich zastosowanie	37
3.7. Właściwości tytanianu sodowo – bizmutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	39
3.8. Właściwości roztworów stałych $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$	41
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
4. Technologia otrzymywania badanych materiałów	46
5. Badania mikrostruktury i składu chemicznego	48
6. Badania rentgenostrukturalne	55
7. Spektroskopia ramanowska	59
8. Badania elektryczne	62
8.1. Badania pętli histerezy dielektrycznej.	62
8.1.1. Wpływ strontu na zachowanie pętli histerezy w $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ oraz prazeodymu w $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	64
8.2. Wpływ ciśnienia jednoosiowego na właściwości dielektryczne badanych materiałów.	68
8.2.1. Wpływu ciśnienia jednoosiowego na przenikalność elektryczną	68
8.2.2. Wpływu nacisku jednoosiowego na tangens kąta strat elektrycznych.	80
8.3. Przewodnictwo elektryczne stałe i zmiennoprądowe.	93

9. Badania właściwości elektromechanicznych.....	103
10. Badania właściwości mechanicznych.....	106
11. Podsumowanie i wnioski	113

Wstęp

Zadaniem inżynierii materiałowej jako nauki mającej duży wpływ na rozwój społeczny i gospodarczy jest projektowanie, wytwarzanie i badanie nowych materiałów. W związku z tym istnieje potrzeba całościowego ujęcia zagadnień związanych ze składem chemicznym, warunkami wytwarzania, strukturą materiału i jego właściwościami. Badania takie stanowią podstawowy warunek rozwoju materiałów o szczególnych właściwościach elektrycznych stosowanych w elektronice i elektrotechnice jakimi są ceramiczne materiały ferroelektryczne. Należą one do grupy *materiałów inteligentnych* tzn. zmieniających swoje właściwości w kontrolowany sposób w reakcji na bodźce zewnętrzne [1] łącząc np. w ramach jednej struktury właściwości czujnika z właściwościami aktywatora [2]. Rozwój badań nad tymi materiałami i związane z tym oczekiwania wykorzystania, w dużej mierze uzależniony jest od określonych celów praktycznych. W praktycznym zastosowaniu materiały inteligentne często występują jako komponent struktury funkcjonalnej i można je wykorzystać do konstrukcji sensorów i aktywatorów [2-4]. Poza tym miniaturyzacja znacznie zwiększa zakres aplikacyjny takich materiałów, wiążąc szczególne oczekiwania z urządzeniami opartymi na materiałach bezołowiowych. Zasadnicze wsparcie w tym procesie stanowi rosnąca świadomość ekologiczna społeczeństwa oraz wprowadzane regulacji prawnych wymuszające taki sposób podejścia do działalności gospodarczej, który uwzględnia potrzebę poszanowania środowiska i jego zasobów. Do materiałów o szczególnych właściwościach elektrycznych i równocześnie nie zawierającym pierwiastków toksycznych zaliczany jest tytanian sodowo-bizmutowy $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Głównym celem pracy było uzyskanie ferroelektrycznej ceramiki funkcjonalnej na bazie $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ o dużej gęstości zbliżonej do gęstości rentgenowskiej, o drobnokrystalicznej strukturze oraz zbadanie jej właściwości elektrofizycznych.

Wysunięta została teza, że modyfikowanie tytanianu sodowo-bizmutowego strontem i praeodymem powinno wpłynąć korzystnie na jego właściwości i prowadzić do osiągnięcia stanu relaksorowego niezwykle pożądanego ze względów aplikacyjnych.

Celem weryfikacji tej tezy przeprowadzono następujące badania:

- rentgenostrukturalne,
- mikrostrukturalne,
- zmian temperaturowych i częstotliwościowych przenikalności elektrycznej oraz tangensa strat dielektrycznych,
- wpływu nacisku jednosiowego na przenikalność elektryczną i tangens kąta strat dielektrycznych,
- zmian temperaturowych pętli histerezy ferroelektrycznej,
- właściwości mechanicznych,
- rozpraszania ramanowskiego.

- [1] T.Takagi, Present state and future of the intelligent materials and systems. J. Intelligent Material. Syst. Struct, 10, 575-581 (1999)
- [2] R.Pampuch, Współczesne materiały ceramiczne. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków (2005)
- [3] G.Gautschi, Piezoelectric sensor force strain pressure acceleration and acoustic emission sensor materials and amplifiers. Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2002)
- [4] K.Uchino, Y.Ito, Ceramics, Transducers, Encyclopedia of Smart Materials. Wiley&Sons Inc. (2002)

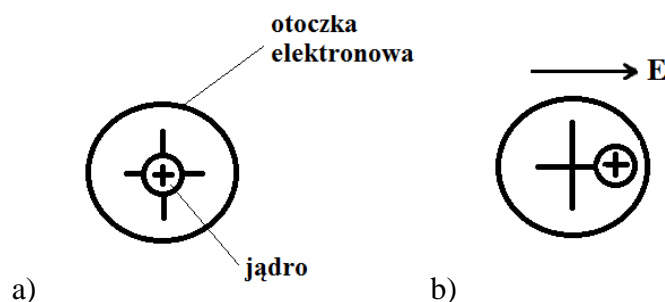
CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Dielektryki

Dielektryki posiadają cząsteczki obojętne elektrycznie, sumaryczny ładunek elektronów oraz jąder atomowych jest równy zero. Cząsteczki, w których środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych przy braku zewnętrznego pola elektrycznego pokrywają się i momenty dipolowe cząstek równe są zero, nazywamy *cząsteczkami niepolarnymi*. Umieszczając taką cząsteczkę w zewnętrznym polu elektrycznym wzbudza (indukuje) się w niej elektryczny moment dipolowy. Bardzo liczną grupę dielektryków stanowią substancje, których cząsteczki posiadają elektrony rozmieszczone niesymetrycznie względem jądra. Środki ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych takich cząsteczek nie pokrywają się ze sobą, w wyniku czego tworzą stały *moment dipolowy*. Są to *cząsteczki polarne*. Natomiast, gdy umieścimy dielektryk w polu elektrycznym zewnętrznym mamy do czynienia z jego *polaryzacją*, polegającą na tym, że w dowolnie małej jego objętości ΔV powstaje różny od zera sumaryczny elektryczny moment dipolowy cząstek. Taki dielektryk nazywamy *spolaryzowanym* [1-3].

Atomy, jony lub molekuły, które wchodzą w skład dielektryka mogą ulegać następującym rodzajom polaryzacji [1-3]:

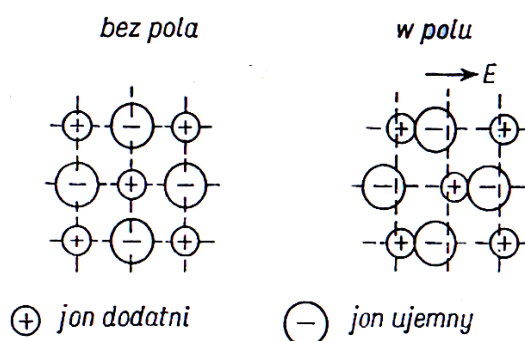
- a) *elektronowej* – która polega na deformacji powłok elektronowych atomu, a mianowicie na przesunięciu powłok elektronowych w stronę jądra, w wyniku przyłożonego pola elektrycznego (rys. 1.). Polaryzacja elektronowa występuje we wszystkich dielektrykach. Czas jej powstawania jest rzędu ($10^{-15} - 10^{-14}$)s.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie polaryzacji elektronowej [1]:

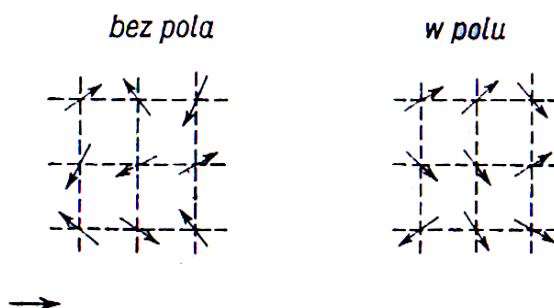
a) bez pola elektrycznego b) w obecności pola elektrycznego.

- b) *jonowej* – polega na przesunięciu jonów ujemnych i dodatnich względem siebie oraz względem ich średnich położen w kryształach (rys. 2.). Przesunięte jony, zajmują stany równowagi, a siła z jaką działa na jony zewnętrzne pole elektryczne jest równoważona przez siły sprężyste. Polaryzacja ta występuje w dielektrykach bezpostaciowych zawierających molekuly o wiązaniach jonowych. Czas powstawania tej polaryzacji jest rzędu ($10^{-12} - 10^{-13}$) s.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie polaryzacji jonowej [1].

- c) *dipolowej (orientacyjnej)* – polega na orientowaniu w kierunku pola molekuly, która posiada trwały moment dipolowy (rys. 3.). Podczas braku pola, dipole, które uczestniczą w ruchu cieplnym mogą być zorientowane chaotycznie, co oznacza, że wypadkowy moment dipolowy próbki jest równy zero. Dopiero po przyłożeniu pola elektrycznego następuje orientacja dipoli. Pod wpływem tego pola zawsze możliwy jest obrót dipoli w cieczach i gazach, a przynajmniej częściowe skręcenie dipoli w kierunku pola może wystąpić w dielektrykach stałych.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie polaryzacji orientacyjnej [1].

Ilościową miarę polaryzacji dielektryka stanowi *wektor polaryzacji* \vec{P} . Wektorem polaryzacji nazywamy granicę stosunku elektrycznego momentu dipolowego w określonej objętości do tej objętości [2]:

$$\vec{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right) \quad (1)$$

gdzie:

N - liczba dipoli zawartych w objętości V ,

\vec{p}_i - moment dipolowy i -tego dipola.

Wymienione rodzaje polaryzacji zostaną opisane bardziej szczegółowo w następnym podrozdziale.

1.1. Mechanizmy polaryzacji dielektryków

1.1.1. Polaryzacja elektronowa

Atomy, z których zbudowana jest materia składają się z dodatnich jąder atomowych otoczonych chmurą elektronów. Umieszczenie dielektryka w zewnętrznym polu elektrycznym spowoduje deformację chmury elektronowej. Jak wspomniano wcześniej wystąpi pewna polaryzacja materiału zwana *polaryzacją elektronową*. Skutkiem tego będzie przesunięcie środka ciężkości chmury elektronowej względem jądra atomu. Spowoduje to powstanie indukowanych momentów dipolowych, których moment dipolowy jest równy [1, 2]:

$$p = q \cdot d \quad (2)$$

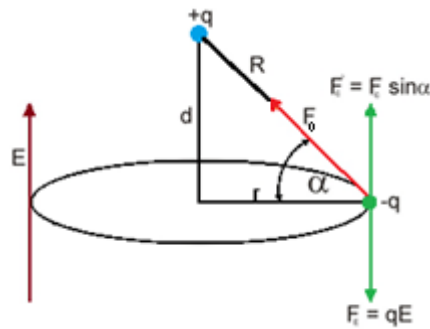
Przesunięcie środka ciężkości chmury elektronowej oznaczone jako d można wyznaczyć, wykorzystując warunek równości siły oddziaływania pola elektrycznego na równoważny ładunek q elektronów [1-3]:

$$\mathbf{F}_E = q \cdot \mathbf{E} \quad (3)$$

oraz składowej siły oddziaływania kulombowskiego F_0 występującej między ładunkami jądra i elektronów

$$F_C = F_0 \sin \alpha \quad (4)$$

Schematyczne przedstawienie polaryzacji elektronowej zobrażowane zostało na rys. 4.



Rys. 4. Schemat polaryzacji elektronowej pojedynczego atomu [3].

Korzystając z powyższego rysunku, warunek równości siły $F_C = F_E$ można zapisać w postaci [4]:

$$q \cdot E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \cdot \sin \alpha = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \cdot \frac{d}{\sqrt{r^2 + d^2}} \quad (5)$$

Dopuszczalne jest przyjęcie założenia, że $d \ll r$ ponieważ pole elektryczne wytworzone przez ładunek jądra jest o kilka rzędów większe niż natężenie zewnętrznego pola polaryzacji. Ponadto z powyższego założenia wynika, że kąt α jest bardzo mały co pozwala na wykonanie przybliżenia, że $R \approx r$. Wówczas warunek równowagi sił przyjmie postać [4]:

$$q \cdot E = \frac{q^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6)$$

Wzór (6) pozwala na wyznaczenie zarówno odległości d oraz wyindukowanego momentu dipolowego p_E [4]:

$$d = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{E}{q} \quad (7)$$

$$p_E = q \cdot E = 4\pi\epsilon_0 r^3 E = \alpha_E \cdot E \quad (8)$$

gdzie $4\pi\epsilon_0 r^3 = \alpha_e$ jest polaryzowalnością elektronową.

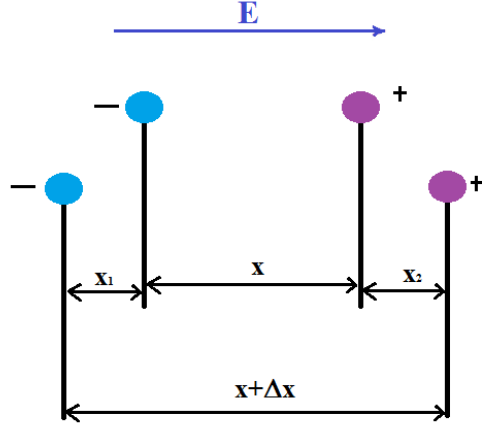
Powyższe rozważania dotyczyły pojedynczego dipola elektrycznego. W celu opisanego układu składającego się z n dipoli gdzie n oznacza koncentracją tychże dipoli w pewnej rozważanej objętości, korzysta się z wektora polaryzacji P_E będącego iloczynem koncentracji dipoli oraz wyindukowanego momentu dipolowego pochodzącego od pojedynczego dipola [4]:

$$P_E = n \cdot p_E = n \cdot \alpha_E \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0} E = \chi_E \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (9)$$

gdzie $\frac{n\alpha_e}{\epsilon_0} = \chi_e$ jest *podatnością elektronową* dielektryka na polaryzację.

1.1.2. Polaryzacja jonowa

Kolejnym rodzajem polaryzacji występującej w dielektrykach będących kryształami jonowymi jest *polaryzacja jonowa (atomowa)*. Charakteryzuje się ona oddziaływaniem zewnętrznego pola elektrycznego na różnoimienne jony sieci krystalicznej. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje przemieszczenie jonów dodatnich względem jonów ujemnych w sieci krystalicznej [1, 3]. Wykorzystanie modelu jednowymiarowej sieci krystalicznej przedstawionej na rys. 5 pozwala przyjąć, że wypadkowa wartość przesunięcia jonów równa jest $\Delta x = x_1 + x_2$.



Rys. 5. Przesunięcie jonów w sieci w polu elektrycznym. Opracowanie własne.

Wynika ono z równowagi siły F_E zależnej od natężenia pola elektrycznego E jak również od wartości ładunku q oraz siły sprężystości F_β , która zależy od wartości przesunięcia Δx oraz od współczynnika sprężystości β , będącego charakterystycznym parametrem każdego materiału wyznaczanym eksperymentalnie [4].

$$F_E = q \cdot E \quad (10)$$

$$F_\beta = \Delta x \cdot \beta \quad (11)$$

Z porównania i przekształcenia wzorów (10) i (11) otrzymujemy:

$$\Delta x = \frac{q \cdot E}{\beta} \quad (12)$$

Natomiast moment dipolowy polaryzacji jonowej będzie wynosił:

$$p_j = q \cdot \Delta x = \frac{q^2}{\beta} E = \alpha_j \cdot E \quad (13)$$

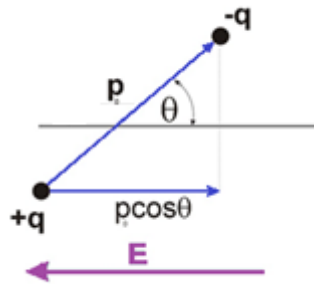
gdzie $\alpha_j = \frac{q^2}{\beta}$ jest *polaryzowalnością jonową*.

Stała czasowa dla polaryzacji jonowej jest rzędu (10^{-13} - 10^{-12})s, dlatego też zalicza się ją do tzw. „polaryzacji szybkich”.

1.1.3. Polaryzacja dipolowa

Asymetryczna budowa cząsteczkowa, niektórych rodzajów dielektryków powoduje występowanie w nich trwałych momentów dipolowych niezależnie od istnienia zewnętrznego pola elektrycznego. Umieszczenie takiego dielektryka w zewnętrznym polu elektrycznym spowoduje, że każdy dipol o momencie p_0 będący pod pewnym kątem θ w stosunku do kierunku pola E , będzie posiadał energię potencjalną wyrażającą się wzorem [4]:

$$U = p_0 \cdot E = p_0 E \cos \theta \quad (14)$$



Rys. 6. Przykład położenia statycznej cząstki o momencie dipolowym p_0 [3].

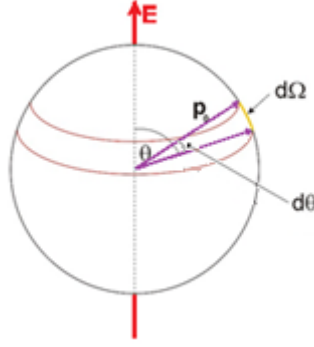
Widać więc, że, gdy kąt zmienia się w zakresie od $-\pi \leq \theta \leq \pi$, energia potencjalna dipola będzie zmieniać się od wartości maksymalnej $U_{\max} = p_0 E$ do minimalnej $U_{\min} = -p_0 E$ [21]. Powyższe rozważania dotyczyły pojedynczego dipola. W rzeczywistości rozpatruje się nie pojedyncze dipole, ale pewną ich liczbę zawartą w badanej próbce, w której rozkład położenia cząstek podlega prawu Boltzmann'a. Wówczas liczba dipoli dN zawartych w dowolnym koncie bryłowym $d\Omega$ będzie równa [4]:

$$dN = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega \quad (15)$$

gdzie A jest pewną stałą.

Rozpatrując próbkę o kształcie kuli (rys. 7.), której promień równy jest p_o , wówczas element kąta bryłowego $d\Omega$ będzie opisany zależnością:

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta \quad (16)$$



Rys. 7. Konstrukcja kąta bryłowego [3].

Podstawiając do równania (15) wartość U z równania (14) oraz z równania (16), wyrażenie na element kąta bryłowego otrzymujemy:

$$dN = A \exp\left(\frac{p_o E \cos \theta}{kT}\right) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (17)$$

Z rysunku 7 wynika, że moment dipolowy p_o tworzy z kierunkiem pola E kąt θ , a jego rzut na ten kierunek będzie wynosił:

$$p_E = p_o \cos \theta \quad (18)$$

Rozpatrując natomiast wszystkie rzuty momentów dipolowych zawartych w koncie bryłowym $d\Omega$ można zapisać, że [21]:

$$dP_E = p_o \cos \theta dN \quad (19)$$

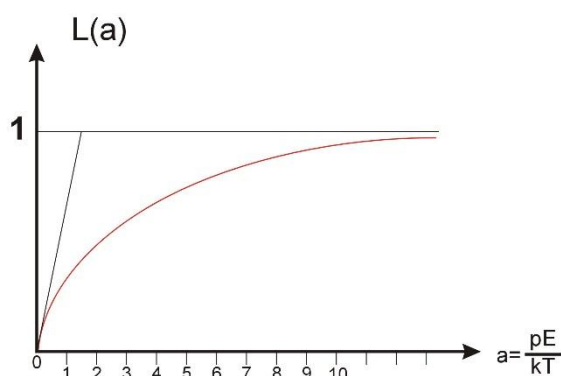
W celu wyznaczenia całkowitej polaryzacji dipolowej pochodzącej od wszystkich momentów dipolowych zawartych w całej objętości próbki, czyli w tym przypadku zawartych w pełnym kącie bryłowym należy obliczyć całkę [4]:

$$P_E = \int_0^\pi p_0 \cdot \cos \theta dN \quad (20)$$

Wykonując powyższą całkę otrzymuje się wyrażenie:

$$P_E = Np_0 \left(\operatorname{ctgh} a - \frac{1}{a} \right) \quad (21)$$

gdzie $\operatorname{ctgh} a - \frac{1}{a} = L(a)$ nazywa się funkcją Langevin'a, której obraz graficzny przedstawia rys. 8.



Rys. 8. Przebieg funkcji Langevin'a [4].

Analizując przebieg funkcji Langevin'a widać, że dla małych parametrów a ($a \leq 1$) będzie ona w przybliżeniu liniowa. W rzeczywistości wartości parametru a są bardzo małe, rzędu 10^{-3} . Rozwinięcie funkcji ctgh w szereg: $\operatorname{ctgh} a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots$, oraz uwzględnienie warunku $a \ll 1$ daje możliwość ograniczenia szeregu do dwóch

pierwszych wyrazów: $a \approx \frac{1}{a} + \frac{a}{3}$. Dokonując koniecznych podstawień otrzymuję ostateczne wyrażenie na całkowitą polaryzację dipolową [3]:

$$P_E = Np_0 \frac{a}{3} = \frac{Np_0^2}{3kT} E \quad (22)$$

gdzie $\frac{Np_0^2}{3kT} = \alpha_o$ jest *polaryzowalnością orientacyjną (dipolową)*.

Przedstawione powyżej rodzaje polaryzacji składają się na całkowitą polaryzację dielektryka umieszczonego w zewnętrznym polu elektrycznym, wówczas można zapisać, że całkowita polaryzowalność jest równa sumie poszczególnych polaryzacji:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_j + \alpha_o. \quad (23)$$

1.1.4. Indukcja elektryczna

Ładunek zgromadzony na elektrodach kondensatora z dielektrykiem jest sumą ładunku zgromadzonego na okładkach bez dielektryka i przyrostu ładunku powstałego po umieszczeniu między elektrodami materiału dielektrycznego [4]:

$$q = q_0 + \Delta q \quad (24)$$

Jednocześnie korzystając z faktu, że $\Delta q = U(C - C_0) = U\Delta C$ i mnożąc prawą stronę tego równania przez $\frac{C_0}{C_0}$ a następnie wstawiając do (24) otrzymuję się, że całkowity ładunek zgromadzony na okładkach wynosi:

$$q = q_0 + UC_0 \frac{\Delta C}{C_0} = q_0 + q_0 \chi \quad (25)$$

Pomijając zjawiska zachodzące na krawędziach elektrod, można przyjąć równomierne rozłożenie ładunku na elektrodach. Wówczas sumaryczny bilans ładunków opisany wzorem (25) można zastąpić bilansem gęstości ładunków:

$$\sigma = \sigma_0 + \chi \sigma_0 \quad (26)$$

Wiedząc, że $\sigma_0 = \varepsilon_0 |E_n|$, gdzie E_n jest wektorem normalnym natężenia pola, natomiast $\sigma = (1 + \chi) \sigma_0 = |D_n|$ jest modulem wektora normalnego indukcji pola, a $\chi \sigma = |P_n|$ jest wektorem normalnym polaryzacji dielektryka, można sformułować jedną z podstawowych zależności, wiążącą ze sobą przedstawione parametry makroskopowe dielektryka:

$$|D_n| = \varepsilon_0 |E_n| + |P_n| \quad (27)$$

W sytuacji, gdy linie pola będą prostopadłe do powierzchni, powyższy wzór można zapisać w postaci:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (28)$$

gdzie \mathbf{D} – wektor indukcji elektrycznej, \mathbf{E} – wektor natężenia pola elektrycznego, \mathbf{P} – wektor polaryzacji, ε - przenikalność elektryczna.

Efektom zjawisk polaryzacji w dielektrykach jest wektor \mathbf{P} , będący sumą momentów dipolowych przypadających na jednostkę objętości :

$$\mathbf{P} = \sum_i^n \mathbf{p}_i \quad (29)$$

- [1] G.A. Smoleński, N.N. Krajnik, Ferroelektryki i antyferroelektryki. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1971)

- [2] A.R.von Hippel, Dielektryki i fale. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1963)
- [3] A.Chełkowski, Fizyka dielektryków. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1993)
- [4] F.Kostrubiec, Podstawy fizyczne materiałoznawstwa dla elektryków. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (1999)

2. Zjawiska w dielektrykach

2.1. Zjawisko piezoelektryczne

Poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego do dielektryka, jesteśmy w stanie zmienić jego polaryzację, ale jest to tylko jeden ze sposobów w wyniku, którego możemy uzyskać ten efekt. Kolejnym sposobem jest wpływ innych czynników zewnętrznych, takich jak temperatura lub naprężenie mechaniczne. Krysztály, w których wskutek naprężeń następuje zmiana polaryzacji nazywamy *kryształami piezoelektrycznymi* [1-6]. Możemy wyróżnić dwa rodzaje tego zjawiska [1]:

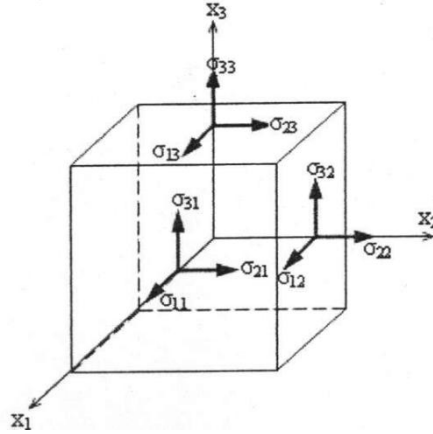
- *prosty efekt piezoelektryczny* – ma miejsce wtedy, gdy pod wpływem naprężeń mechanicznych zostają wydrukowane ładunki elektryczne,
- *odwrotny efekt piezoelektryczny* – występuje wtedy, gdy pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego następuje odkształcenie kryształu.

Zjawisko prostego efektu piezoelektrycznego zostało odkryte przez Piotra i Jakuba Curie w 1846 roku. Dostrzegli oni, że wartość wydrukowanych ładunków jest wprost proporcjonalna do przyłożonego naprężenia. Dalsze badania pokazują, że efekt piezoelektryczny jest ściśle związany z budową krystaliczną materiałów, a uściślając nie występuje on w kryształach posiadających środek symetrii.

Zjawisko piezoelektryczne możemy najefektywniej wykorzystać w praktyce, gdy znamy dokładnie właściwości fizyczne *kryształów piezoelektrycznych* [2]. W tym celu, należy posłużyć się matematycznym zapisem, jak również wynikami badań, po to, aby otrzymać konkretne wartości charakteryzujące właściwości kryształów. Efekt piezoelektryczny prosty opisywany jest za pomocą następującego wyrażenia [1, 2]:

$$P_m = d_{mij} \sigma_{ij}, (m, i, j=1,2,3) \quad (30)$$

Gdzie P_m jest składową wektora polaryzacji elektrycznej. Składową tensora naprężeń mechanicznych opisuje σ_{ij} . Właściwości piezoelektryczne kryształu przedstawia współczynnik d_{mij} , zwany również *modułem piezoelektrycznym*. Składowe P_m tworzą tensor pierwszego rzędu, składowe σ_{ij} tworzą tensor drugiego rzędu, natomiast moduły d_{mij} tworzą tensor trzeciego rzędu. Naprężenia mechaniczne zależą od sił zewnętrznych, a w szczególności od wielkości oraz kierunku ich działania. Rys. 9. przedstawia w jaki sposób oznaczono składowe naprężeń. Pierwszy wskaźnik informuje, jaki jest kierunek osi układu odniesienia, natomiast drugi wskaźnik informuje, jaki jest kierunek osi, do której jest prostopadła ściana kryształu poddana działaniu naprężeń.

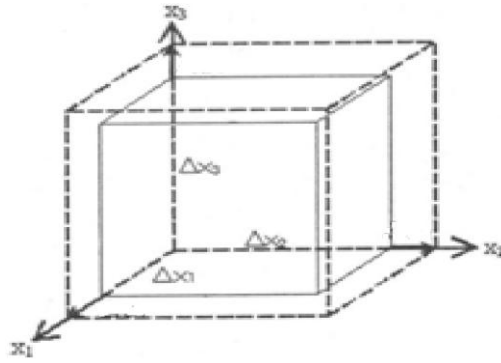


Rys. 9. Rozkład naprężeń mechanicznych [1, 2].

W podobny sposób możemy opisać odwrotny efekt piezoelektryczny, używając następującego wyrażenia:

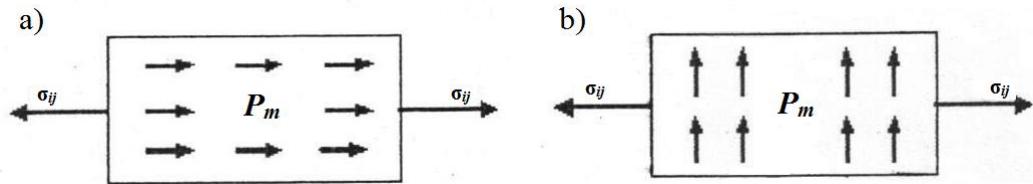
$$\eta_{ij} = d_{mij} E_m, (m, i, j=1,2,3) \quad (31)$$

gdzie E_m oznacza składowe wektora natężeń pola elektrycznego, a η_{ij} oznaczać będą składowe tensora odkształceń. Rysunek 10 przedstawia, w jaki sposób należy oznaczyć składowe tensora odkształceń. Jeśli odkształcenie jest w kierunku zgodnym z osią układu odniesienia, to składowe te mają takie same wskaźniki. Natomiast, jeżeli występuje tzw. ścinanie właściwe, to wskaźniki są mieszane.



Rys. 10. Rozkład składowych odkształceń [1, 2].

Możemy wyróżnić *podłużne* i *poprzeczne* zjawisko piezoelektryczne. Z pierwszym efektem mamy do czynienia w prostym efekcie piezoelektrycznym, gdy kierunek zmian składowych polaryzacji P_m i kierunek działania zewnętrznego naprężenia mechanicznego σ_{ij} są do siebie równoległe. Gdy te same kierunki są do siebie prostopadłe, to zjawisko nosi nazwę poprzecznego.



Rys. 11. a) podłużne oraz b) poprzeczne zjawisko piezoelektryczne [1, 2].

W prostym piezoeffekcie istnieje możliwość zapisania składowych polaryzacji w kierunku osi x_1, x_2, x_3 . Przyjmują one następującą postać [2]:

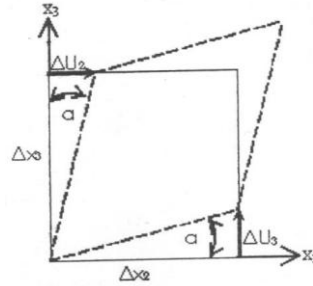
$$\begin{aligned} P_1 &= d_{111}\sigma_{11} + d_{112}\sigma_{12} + d_{113}\sigma_{13} + d_{121}\sigma_{21} + d_{122}\sigma_{22} + d_{123}\sigma_{23} + d_{131}\sigma_{31} + d_{132}\sigma_{32} + d_{133}\sigma_{33} \\ P_2 &= d_{211}\sigma_{11} + d_{212}\sigma_{12} + d_{213}\sigma_{13} + d_{221}\sigma_{21} + d_{222}\sigma_{22} + d_{223}\sigma_{23} + d_{231}\sigma_{31} + d_{232}\sigma_{32} + d_{233}\sigma_{33} \\ P_3 &= d_{311}\sigma_{11} + d_{312}\sigma_{12} + d_{313}\sigma_{13} + d_{321}\sigma_{21} + d_{322}\sigma_{22} + d_{323}\sigma_{23} + d_{331}\sigma_{31} + d_{332}\sigma_{32} + d_{333}\sigma_{33} \end{aligned} \quad (32)$$

Dla odwrotnego efektu piezoelektrycznego składowe odkształcenia normalnego możemy rozpisać w kierunku osi x_1, x_2, x_3 w następujący sposób [2]:

$$\begin{aligned}
\eta_{11} &= d_{111}E_1 + d_{211}E_2 + d_{311}E_3 \\
\eta_{22} &= d_{122}E_1 + d_{222}E_2 + d_{322}E_3 \\
\eta_{33} &= d_{133}E_1 + d_{233}E_2 + d_{333}E_3
\end{aligned} \tag{33}$$

Natomiast odkształcenia ścicia, które mają miejsce w tym samym zjawisku, po rozłożeniu na składowe w kierunku osi x_1 , x_2 , x_3 , przyjmują następującą postać:

$$\begin{aligned}
\eta_{23} &= \eta_{32} = d_{123}E_1 + d_{223}E_2 + d_{323}E_3 \\
\eta_{13} &= \eta_{31} = d_{113}E_1 + d_{213}E_2 + d_{313}E_3 \\
\eta_{12} &= \eta_{21} = d_{112}E_1 + d_{212}E_2 + d_{312}E_3
\end{aligned} \tag{34}$$

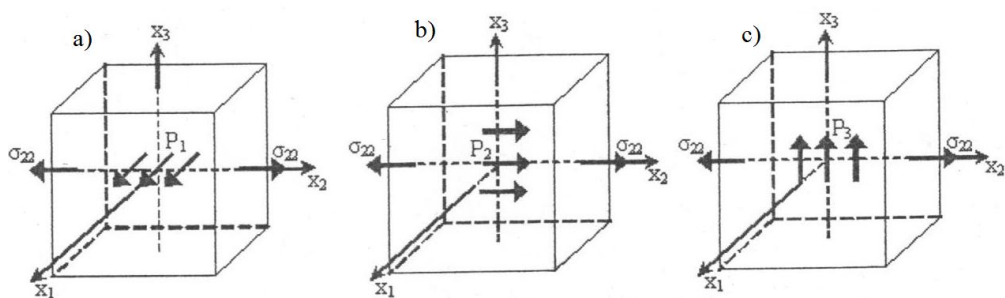


Rys. 12. Składowe odkształceń ścinania [1,2].

Kiedy wszystkie składowe tensora σ_{ij} będą równe zero, oprócz naprężenia normalnego σ_{22} , które będzie różne od zera, dla prostego efektu piezoelektrycznego możemy napisać:

$$\begin{aligned}
P_1 &= d_{122}\sigma_{22} \\
P_2 &= d_{222}\sigma_{22} \\
P_3 &= d_{322}\sigma_{22}
\end{aligned} \tag{35}$$

Pierwsze i ostatnie równanie przedstawiają zapis poprzecznego zjawiska piezoelektrycznego, gdzie naprężenia działają wzdłuż osi x_2 , a kryształ polaryzuje się zgodnie z kierunkami osi x_1 i x_3 . Natomiast równanie środkowe przedstawia podłużny efekt piezoelektryczny, gdy w kryształe kierunki naprężeń i polaryzacji są takie same. Aby nastąpiły wymienione wyżej polaryzacje muszą być spełnione następujące warunki: $d_{122} \neq 0$, $d_{222} \neq 0$, $d_{322} \neq 0$.

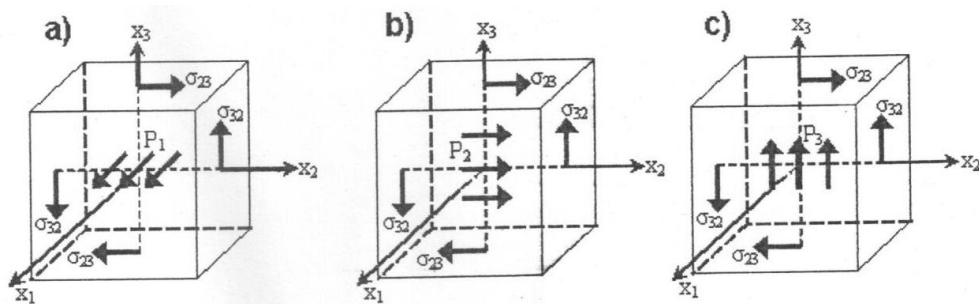


Rys. 13. Możliwe kierunki polaryzacji, powstałe na skutek naprężeń mechanicznych
(a i c – zjawiska poprzeczne, b – zjawisko podłużne) [1, 2].

Natomiast, gdy składowe tensora σ_{ij} są równe zero, poza naprężeniem ścinającym $\sigma_{23} = \sigma_{32}$, wtedy składowe polaryzacji przyjmują następującą postać:

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{123}\sigma_{23} + d_{132}\sigma_{32} = (d_{123} + d_{132})\sigma_{23} \\ P_2 &= d_{223}\sigma_{23} + d_{232}\sigma_{32} = (d_{223} + d_{232})\sigma_{23} \\ P_3 &= d_{323}\sigma_{23} + d_{332}\sigma_{32} = (d_{323} + d_{332})\sigma_{23} \end{aligned} \quad (36)$$

Jedynie sumy modułów: $(d_{123} + d_{132})$, $(d_{223} + d_{232})$, $(d_{323} + d_{332})$ mają sens fizyczny.



Rys. 14. Możliwe kierunki polaryzacji powstałe wskutek naprężeń ścinających [1, 2].

Jest kilka metod badania właściwości piezoelektrycznych [3]:

- *metoda statyczna* – oparta jest na pomiarze ilości ładunku piezoelektrycznego, który zgromadził się na powierzchni kryształu pod wpływem naprężeń mechanicznych;

- *metoda quasistatyczna* – polega na badaniu właściwości kryształu piezoelektrycznego, do którego przyłożono pole elektryczne o częstotliwościach akustycznych lub pole mechaniczne;
- *metoda dynamiczna* – najbardziej powszechna, która opiera się na badaniu częstotliwości rezonansowych drgań piezoelektryka. Metodę tę można podzielić jeszcze na dwie grupy:
 - *metodę jakościową* – bada, czy dany materiał posiada właściwości piezoelektryczne;
 - *metodę ilościową* – za pomocą tej metody możemy zmierzyć częstotliwości rezonansowe danej próbki piezoelektrycznej. Metoda ta wymaga, aby badany materiał posiadał ściśle określone rozmiary, kształt oraz odpowiednią orientację krystalograficzną.

Metoda dynamiczna opiera się na związku, jaki zachodzi pomiędzy energią pola elektrycznego, a energią drgań mechanicznych kryształu. Kryształ, który znajduje się w polu elektrycznym, przekształca część energii dostarczonej przez pole, w energię drgań mechanicznych. Energię pola elektrycznego możemy przedstawić w postaci:

$$W_e = \frac{1}{2} D_n E_n = \frac{1}{2} \epsilon_{nn} E_n^2 \quad (37)$$

gdzie:

D_n – indukcja spontaniczna,

ϵ_{nn} - tensor przenikalności elektrycznej kryształu.

Natomiast energię mechaniczną wyznaczamy w następujący sposób:

$$W_m = \frac{1}{2} \sigma_i \eta_i = \frac{1}{2} c_{ii} \eta_i^2, \quad (38)$$

gdzie c_{ii} - tensor modułu sprężystości.

W metodzie dynamicznej posługujemy się tylko odwrotnym zjawiskiem piezoelektrycznym, które możemy zapisać w postaci następującego wyrażenia:

$$n_i = d_{ij} E_j \quad (39)$$

po przekształceniu równania (38) otrzymujemy:

$$W_m = \frac{1}{2} c_{ii} d_{ij}^2 E_i^2 \quad (40)$$

Stosunek energii mechanicznej drgań kryształu do energii elektrycznej jest równy kwadratowi współczynnika sprzężenia elektromechanicznego, co zapisujemy:

$$k^2 = \frac{W_m}{W_e} = \frac{c_{ii}}{\epsilon_{nn}} d_{ij}^2 \quad (41)$$

Współczynnik ten informuje, jaka jest efektywność przekształcania jednej energii w drugą. Ze wzoru (41) widać, że im większa wartość modułu piezoelektrycznego, to tym większa część energii elektrycznej będzie przekształcona w energię drgań mechanicznych.

2.2. Zjawisko elektrostrykcji

Po przyłożeniu do dielektryka zewnętrznego pola elektrycznego, następuje jego deformacja sprężysta x , która jest proporcjonalna do kwadratu natężenia E tego pola. Zjawisko to nazywane *elektrostrykcją* można zapisać na dwa sposoby:

$$\begin{aligned} x_{ij} &= M_{ijkl} E_k E_l \\ x &= M E^2 \text{ (zapis jednowymiarowy)} \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} x_{ij} &= Q_{ijkl} P_k P_l \\ x &= Q P^2 \text{ (zapis jednowymiarowy)} \end{aligned} \quad (43)$$

gdzie: M_{ijkl} i Q_{ijkl} są współczynnikami elektrostrykcyjnymi (tensorami czwartego rzędu), a P jest polaryzacją. Dielektryki o symetrii regularnej charakteryzują trzy niezależne współczynniki elektrostrykcyjne. Wszystkie ciała stałe i ciecze doświadczają

elektrostrykcji. Pod tym względem zjawisko elektrostrykcji różni się od opisanego w poprzednim rozdziale odkształcenia piezoelektrycznego, które nie występuje w kryształach mających środek symetrii oraz w niespolaryzowanej ceramice. Efekt elektrostrykcji w klasycznych materiałach ferroelektrycznych jest rzędu 10^{-5} m i występuje zarówno w fazie ferroelektrycznej jak i w paraelektrycznej. Możliwe jest zaobserwowanie *odwrotnego efektu elektrostrykcyjnego* [7]. Najczęściej stosowanymi metodami pomiaru odkształcenia elektrostrykcyjnego są metody dylatometru pojemnościowego [8] oraz specjalnych folii polyamidowych [9]. Obszerny opis zjawiska elektrostrykcyjnego w ceramice ferroelektrycznej, metody jego pomiaru oraz przykłady zastosowań można znaleźć w pracy [10].

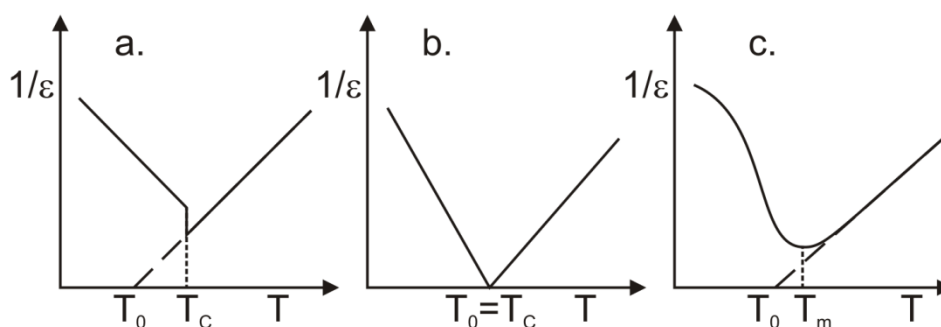
- [1] W.Soluch, Wstęp do piezo elektroniki. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (1980)
- [2] W.Soluch, Filtry piezoelektryczne. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (1982)
- [3] J.Dudek, Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej. Uniwersytet Śląski, Katowice (1985)
- [4] K.Uchino, Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Kluwer Academic Press, Boston (1997)
- [5] L.Kozielski, Piezoelectric transformer in transducer applications. University of Silesia, Gnome Publishing House, Katowice (2012)
- [6] W.Heywang, K.Lubitz, W.Wersing, Piezoelectricity: evolution and future of a technology. Springer, Berlin-Heidelberg (2008)
- [7] R.E. Newnham, G.R. Ruschau, Smart Electroceramics. Journal of the American Ceramic Society, 74, 463 (1991)
- [8] K. Roleder, Measurement of the high-temperature electrostrictive properties of ferroelectrics. J. Phys. E: Sci. Instrum, 16, 1157 (1983)
- [9] K. Uchino, L.E. Cross, R.E. Newnham, S. Nomura, Electrostrictive effects in non-polar perovskites. Phase Transition, 1, 333 (1980)
- [10] E.G. Fiesenko, Z. Surowiak, Prace Wydziału Techniki. Uniwersytet Śląski, Katowice (2000)

3. Ferroelektryki

Ferroelektryki stanowią podgrupę kryształów piroelektrycznych. W pewnym przedziale temperatur charakteryzują się odwracalnością polaryzacji spontanicznej w zewnętrznym polu elektrycznym [1-8]. Temperatura, w której znika polaryzacja spontaniczna nosi nazwę ferroelektrycznej *temperatury Curie* (T_C). W tej temperaturze możemy zaobserwować maksimum przenikalności dielektrycznej. Powyżej temperatury Curie, w fazie paraelektrycznej zostaje spełnione *prawo Curie-Weissa*:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (44)$$

gdzie: C -stała, T_0 - temperatura Curie – Weissa.



Rys.15. Wykres zależności $1/\varepsilon(T)$ dla: a – ferroelektryków I rodzaju, b – ferroelektryków II rodzaju, c – relaksorów [1].

Dla przemian I rodzaju (rys. 15. (a)) oraz II rodzaju (rys. 15. (b)), spełnione jest prawo Curie-Weissa. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury w fazie paraelektrycznej, tj. powyżej T_C , określa wzór:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{C_{CW}^+} (T - T_0) \quad (45)$$

natomiast dla fazy ferroelektrycznej:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{C_{CW}^-} (T_0 - T) \quad (46)$$

gdzie:

C_{CW}^+ – stała Curie-Weissa w fazie paraelektrycznej,

C_{CW}^- – stała Curie-Weissa w fazie ferroelektrycznej,

T – temperatura badanego ferroelektryka,

T_0 – temperatura Curie-Weissa.

W przypadku przemian I rodzaju $T_0 < T_C$, natomiast w przypadku przemian II rodzaju $T_0 = T_C$. Wzór (46) w postaci pokazanej powyżej jest słuszny dla przemian II rodzaju.

Dla *ferroelektryków z rozmytą przemianą fazową* używa się empirycznego wzoru:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + A(T - T_m)^\gamma \quad (47)$$

gdzie:

ε_m – maksymalna wartość przenikalności elektrycznej,

T_m – temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej,

A – stała (dla $\gamma = 1$ odwrotność stałej Curie-Weissa),

γ – wykładnik ($1 \leq \gamma \leq 2$).

Dla *relaksorów ferroelektrycznych* γ przyjmuje wartość 2.

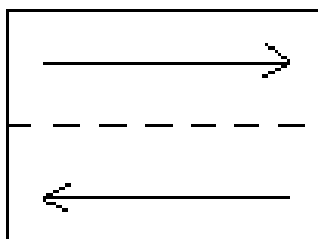
3.1. Struktura domenowa

Domena ferroelektryczna stanowi jednorodnie spolaryzowany obszar kryształu, w którym polaryzacja spontaniczna ma jednakowy kierunek [1-3]. Monokrystaliczna próbka może znajdować się w stanie monodomenowym lub polidomenowym. Polaryzacyjne ładunki powierzchniowe w kryształach jednodomenowych wytwarzają elektryczne pole depolaryzujące, przy czym energia tego pola jest proporcjonalna do objętości kryształu oraz do kwadratu jego polaryzacji. Pod

wpływem tego pola następuje rozbieżność stanu monodomenowego na domeny o różnej orientacji polaryzacji spontanicznej zależnej od symetrii kryształu. Energia swobodna stanu polidomenowego jest niższa od energii stanu monodomenowego.

Kryształ będący w równowadze charakteryzuje taki układ domen, któremu odpowiada minimum energii swobodnej. Przy rozbiciu kryształu na domeny następuje zmniejszenie się natężenia i energii pola depolaryzacji do chwili, kiedy ubytek tej energii nie zostanie zrównoważony przez gromadzącą się energię powierzchniową warstw granicznych między domenami tzw. *ścian domenowych*. Energia ścian domenowych związana jest z tym, że na przeciwległych powierzchniach tych ścian wektory polaryzacji są skierowane antyrównoległe lub pod innym kątem. Ponadto, jeśli geometria rozkładu domen nie jest równoważna rozkładowi deformacji spontanicznej to kosztem energii pola depolaryzacji gromadzi się także energia sprężysta. Istotny wpływ na strukturę domenową wywiera anizotropia kryształów ferroelektrycznych na tyle duża, że kierunek wektora polaryzacji spontanicznej w poszczególnych domenach nie może odchyłać się znacznie od kierunku osi ferroelektrycznej. Charakter struktury domenowej zależy od tego ile kierunków może przyjmować polaryzacja spontaniczna przy danej strukturze krystalicznej.

W jednoosiowych ferroelektrykach polaryzacja spontaniczna w sąsiednich domenach może przyjmować tylko kierunki różniące się o 180° . W tym przypadku domeny będą oddzielone tzw. *ścianami 180°* , przykład takiej ściany przedstawia rysunek poniżej.



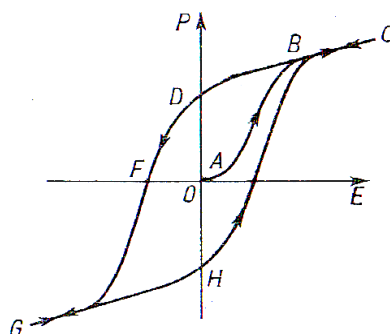
Rys.16. Ściana 180° .

Większa liczba typów ścian wielodomenowych może występować w wieloosiowych ferroelektrykach [1]. W ferroelektrykach mogą również występować *ściany 90°* , które będą stanowiły obszar łączący dwie domeny wzajemnie prostopadłych dwóch dipoli. Początkowy układ domen pojawia się w czasie chłodzenia w wyniku przejścia przez

punkt Curie. Pojawienie się domen w temperaturze przejścia fazowego zawiera stadium powstawania zarodki. Jest to tzw. *proces zarodkowania* lub *nukleacji domen*. W każdym punkcie, w którym rozpoczyna się uporządkowanie, oś biegunowa posiada w kryształach wieloosiowych statyczną możliwość wyboru jednego spośród kilku równoważnych kierunków osi. Kolejnym procesem jest wzrost wymiarów uprzywilejowanych domen. Odbywa się on w sposób skomplikowany i składa się z ruchu czołowego i bocznego ścian domenowych. Charakter rozbicia kryształu ferroelektrycznego na domenę zależy od defektów i deformacji kryształu, oraz od szybkości i jednorodności zmian temperatury podczas chłodzenia, itp. W rzeczywistych kryształach ładunki pojawiają się na powierzchniach kryształu i domen w wyniku polaryzacji spontanicznej. Są one częściowo kompensowane przez swobodne nośniki ładunku przyciągane przez pole depolaryzacji w drodze przewodnictwa powierzchniowego i objętościowego. Wymienione defekty sieci naruszają jednorodność polaryzacji spontanicznej i w konsekwencji jednorodność pola depolaryzacji. Dlatego rzeczywista konfiguracja domen w danym kryształcie jest wynikiem kompromisu między wpływem różnego rodzaju defektów sieci i bilansem energetycznym w kryształcie idealnym. Struktura domenowa, która jest obserwowana w danej chwili może stanowić tylko stan metastabilny, ponieważ osiągnięcie pełnego stanu równowagi, szczególnie, gdy ma to miejsce w temperaturach dużo niższych od punktu Curie, może być procesem długofalowym. Zmiana właściwości materiałów ferroelektrycznych jaka tym procesom towarzyszy nosi nazwę *procesu starzenia*.

3.2. Pętla histerezy

Założmy, że w materiale ferroelektrycznym występuje układ antyrównoległych domen o skompensowanej polaryzacji ($P=0$). W dość słabym polu elektrycznym, które nie jest zdolne przeorientować ani jednej domeny, zależność między P i E jest liniowa i ferroelektryk zachowuje się jak zwykły dielektryk liniowy (odcinek 0A) [3, 9, 10].



Rys.17. Schematyczne przedstawienie pętli histerezy elektrycznej
(P – polaryzacja, E – natężenie pola elektrycznego) [10].

Powstaje wtedy polaryzacja indukowana proporcjonalna do E i znikająca w chwili usunięcia pola. W czasie zwiększenia natężenia pola elektrycznego następuje proces orientacji w kierunku pola domen o wektorze P skierowanym antyrównolegle do E . Wzrost polaryzacji obserwowany jest aż do chwili, kiedy wszystkie domeny będą zorientowane w kierunku pola, czyli do chwili osiągnięcia *stanu monodomenowego* (odcinek AB). Jest to *stan nasycenia* (występuje przy natężeniu pola odpowiadającemu punktowi B). Podczas dalszego wzrostu natężenia pola całkowita polaryzacja kryształu monodomenowego rośnie liniowo w wyniku dalszego wzrostu *polaryzacji indukowanej*. Jeżeli teraz natężenie pola zacznie się zmniejszać, to polaryzacja zmienia się po krzywej CD . Gdy natężenie pola wynosi zero, to ferroelektryk wykazuje *polaryzację pozostałą*, miarą jej jest odcinek OD . Oznacza to, że niektóre domeny zostały zorientowane w kierunku uprzednio działającego pola. Aby otrzymać pełną depolaryzację pola należy przyłożyć przeciwnie skierowane pole elektryczne ($E_K=0F$), które nosi nazwę *pola koercji*. Przy pewnej wartości rosnącego w tym drugim kierunku natężenia pola pojawi się stan nasycenia (monodomenowy) w nowym kierunku. Cykl ten zamyka się po ponownym zmniejszeniu pola do zera i ponownym wzroście w pierwotnym kierunku (odcinek GHC). Krzywa $CDGHC$, która opisuje zależność $P(E)$ dla materiałów ferroelektrycznych nosi nazwę *krzywej histerezy*. Natomiast zjawisko nieliniowej zależności $P(E)$, które jest opisane tą krzywą, nazywa się *zjawiskiem histerezy elektrycznej*, będącą jedną z ważnych charakterystyk ferroelektryków.

3.3. Przemiany fazowe

Przejście z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej może odbywać się na dwa sposoby: *skokowy* jak i *ciągły* [1-3, 9, 11]. W pierwszym przypadku energia wewnętrzna, objętość próbki, polaryzacja spontaniczna jak również niektóre inne parametry zmieniają się w sposób skokowy. Zachodzi przy tym wydzielanie albo pochłanianie tzw. *utajonego ciepła przemiany*. Przejście takie nazywane jest *przejściem pierwszego rodzaju*. Przykładem takiego przejścia jest przejście ze stanu ciekłego w stały, np. wody w lód. W drugim przypadku energia wewnętrzna, objętość próbki, polaryzacja spontaniczna, zmieniają się w sposób ciągły, natomiast w sposób skokowy zmieniają się ich pochodne. Takie przejście fazowe nazywamy *przejściem drugiego rodzaju*. Jak już wspomniano temperatura, w której zachodzi to przejście nazywamy *temperaturą Curie*. Bardzo istotne dla ferroelektrycznych przejść fazowych jest brak uporządkowania rozkładu dipoli lub brak dipoli powyżej punktu Curie oraz uporządkowanie ich rozkładu poniżej punktu Curie. Dlatego też faza wysokotemperaturowa nazywana jest *fazą nieuporządkowaną*, a niskotemperaturowa *fazą uporządkowaną*.

Aby scharakteryzować stopień uporządkowania należy wprowadzić *parametr uporządkowania*. Powyżej punktu przejścia parametr ten jest równy zero, natomiast poniżej punktu przejścia – w niskich temperaturach, bliskich zeru absolutnemu – dochodzi do wartości maksymalnej.

Przy rozwinięciu energii swobodnej w szereg geometryczny pojawiają się wyrazy zależne od deformacji i polaryzacji, które opisują elektromechaniczne zachowanie się materiału [1]. Najprostszym przykładem rozwinięcia energii swobodnej w szereg jest rozwinięcie jednowymiarowe, uwzględniające wyrazy zależne od polaryzacji [1]:

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \dots \quad (48)$$

gdzie:

F_0 – energia swobodna w fazie paraelektrycznej niezależna od polaryzacji,

P – polaryzacja,

α, β, γ – współczynniki pojawiające się przy rozwinięciu w szereg.

Podczas rozwinięcia w szereg są uwzględnione tylko potęgi parzyste, ponieważ energia swobodna nie zależy od kierunku polaryzacji. Gdy układ jest stabilny, to jego energia swobodna ma wartość minimalną. Wykorzystując związek $E = \partial F / \partial P$ oraz warunek minimalny dla energii swobodnej ($\partial^2 F / \partial P^2 > 0$) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} E &= \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \\ \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 &> 0 \end{aligned} \quad (49)$$

Gdy pole zewnętrzne E jest równe 0, wtedy mamy:

$$\begin{aligned} \alpha P_s + \beta P_s^3 + \gamma P_s^5 &= 0 \\ \alpha + 3\beta P_s^2 + 5\gamma P_s^4 &> 0 \end{aligned} \quad (50)$$

W przypadku przejścia fazowego pierwszego rodzaju [1, 11] kryształ w temperaturze $T = T_c$ przechodzi skokowo z jednego stanu stabilnego o polaryzacji $P=0$ do drugiego o polaryzacji P różnej od zera. W tym przypadku wartość energii przejścia jest taka sama. Z równania (48) przy założeniu, że $E=0$ możemy znaleźć:

$$\alpha + \frac{\beta}{2} P_s^2 + \frac{\gamma}{3} P_s^4 = 0 \quad (51)$$

Wykorzystując powyższe wyrażenie oraz zależność (50) otrzymujemy:

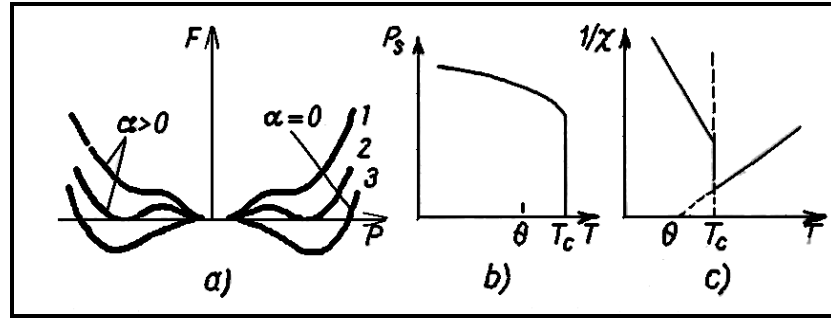
a) w temperaturze $T > T_c$

$$P_s = 0, \quad \alpha > 0, \quad \beta < 0, \quad \gamma > 0 \quad (52)$$

b) w temperaturze $T < T_c$

$$P_s^2 = -\frac{3}{4} \frac{\beta}{\gamma}, \quad \alpha = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma}, \quad \alpha > 0, \beta < 0, \gamma > 0 \quad (53)$$

Z powyższych równań wynika, że w punkcie przemiany występuje skokowa zmiana wartości polaryzacji spontanicznej.



Rys.18. Zachowanie się niektórych parametrów przy przejściu fazowym I rodzaju: a) zależność energii swobodnej od polaryzacji, b) zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury, c) zależność odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury [1].

W przypadku przejścia fazowego drugiego rodzaju [1, 11] w rozwinięciu w szereg energii swobodnej wystarczy rozpatrzyć tylko wyrazy do czwartej potęgi. Z zależności (49) mamy:

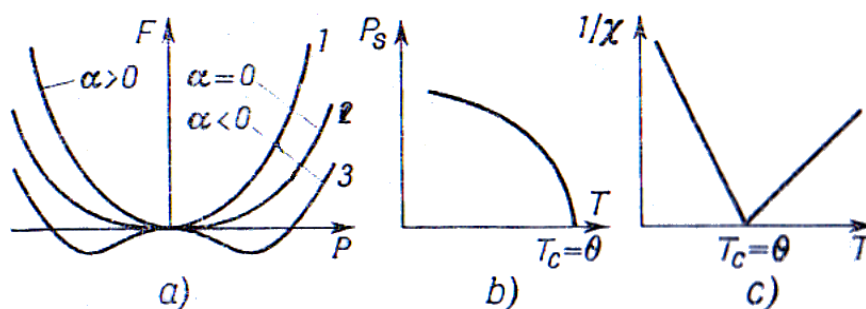
- a) powyżej punktu Curie, gdy $T > 0$,

$$\alpha > 0 \text{ i } P_s = 0 \quad (54)$$

- b) poniżej punktu Curie, gdy $T < 0$,

$$\alpha < 0 \text{ i } P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (55)$$

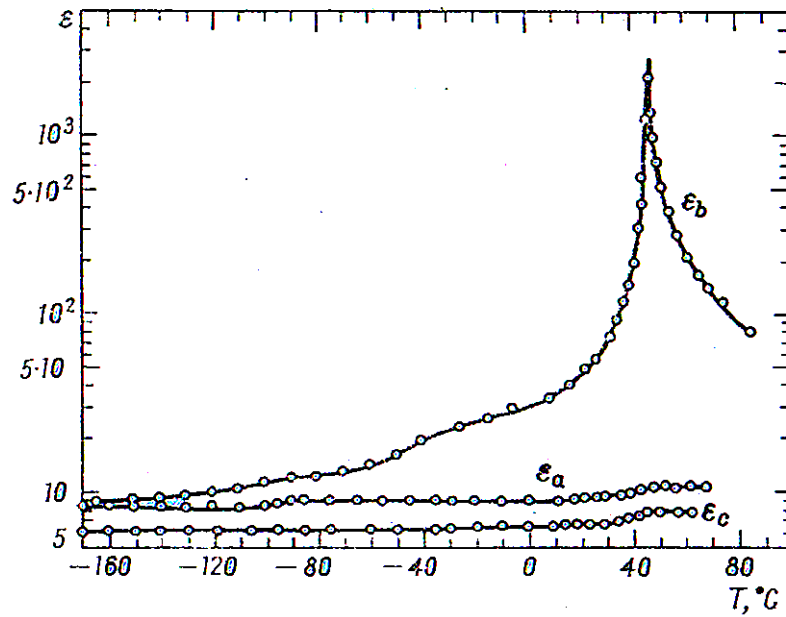
Z powyższego wyrażenia wynika, że $\beta > 0$. Jeżeli wartość α zmienia się w sposób ciągły od wartości dodatniej przy $T > T_0$ do ujemnych przy $T < T_0$, to w punkcie Curie $\alpha_0 = 0$. Zachowanie niektórych parametrów przedstawia poniższy rysunek.



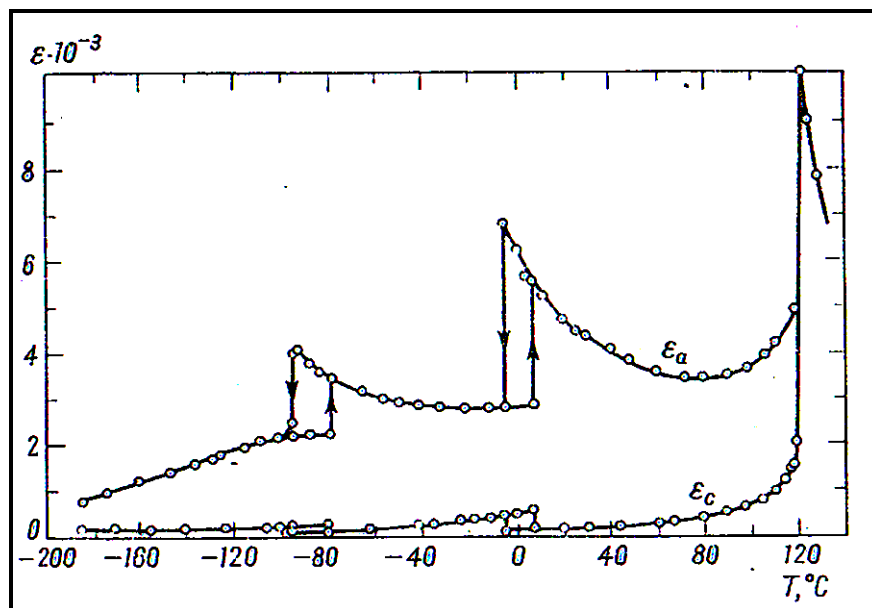
Rys.19. Zachowanie się niektórych parametrów przy przejściu fazowym II rodzaju: a) zależność energii swobodnej od polaryzacji, b) zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury, c) zależność odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury [1].

3.4. Zachowanie materiałów ferroelektrycznych w słabych i silnych polach elektrycznych.

Dla ferroelektryków charakterystyczne jest występowanie maksimum przenikalności dielektrycznej (ϵ) w punkcie, zwanym punktem Curie [1-3, 9-11]. Wartości ϵ mogą być zróżnicowane w szerokim zakresie. W ferroelektrykach jednoosiowych (rys.20), maksymalna wartość przenikalności elektrycznej (ϵ_b) występuje w kierunku polarnym, natomiast w kierunku prostopadłym anomalna zależność ϵ nie występuje lub jest bardzo słaba. W ferroelektrykach wieloosiowych (rys. 21) anomalna temperaturowa zależność ϵ jest zauważalna bardzo wyraźnie w kierunkach prostopadłych. W fazie paraelektrycznej wartość ϵ zmniejsza się i spełnione jest wspomniane wcześniej prawo Curie – Weissa.



Rys.20. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej siarczanu trójgliceryny [1].



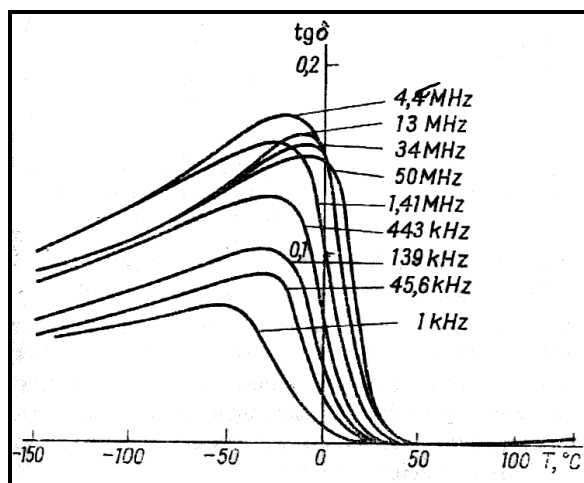
Rys.21. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej monokryształów BaTiO_3 [1].

Dla niektórych ferroelektryków prawo to jest spełnione w bardzo wąskim zakresie temperatur lub nie jest wcale spełnione. Wartość stałej Curie-Weissa (C), może być

różna dla związków o różnym pochodzeniu polaryzacji spontanicznej. Dla ferroelektryków *typu przemieszczenia* wartości stałej C jest rzędu 10^3K , a dla ferroelektryków z przejściem fazowym *typu porządek-nieporządek* jest rzędu od 10^4K do 10^5K .

Podczas ochładzania kryształu poniżej temperatury Curie, przenikalność dielektryczna szybko zmniejsza się, a zmiana ta jest związana z powstawaniem dużych wewnętrznych pól, które prowadzą do nasycenia polaryzacji. W wyniku przyłożenia słabych pól zewnętrznych następuje mniejszy przyrost polaryzacji (w ferroelektrykach tylko dla kierunku równoległego do osi polarnej) w porównaniu z fazą paraelektryczną.

Gdy ferroelektryk składa się z wielu domen, to w słabych polach pewien wkład do całkowitej polaryzacji wnosi orientacyjna część polaryzacji. Podczas obniżania temperatury ta część polaryzacji zmniejsza się w wyniku zwiększania pola koercji. Przy pomiarze przenikalności dielektrycznej w takich polach, w których polaryzacja orientacji domen odgrywa ważną rolę, położenie temperaturowego maksimum przenikalności elektrycznej ε leży nieco niżej, a co za tym idzie przestaje już odpowiadać temperaturze przejścia fazowego. Efekt ten zaobserwowany został w roztworach stałych na bazie tytanianu baru (BaTiO_3). Wielkość strat dielektrycznych opisywana jest tangensem kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$, równemu stosunkowi składowej rzeczywistej prądu płynącego przez próbkę do składowej urojonej. Dla ferroelektryków maksimum $\tan\delta$ można zaobserwować poniżej temperatury Curie. W ferroelektrykach, w których występują niskotemperaturowe przejścia fazowe, na krzywych temperaturowych możemy zobaczyć anomalie, które odpowiadają tym przejściom (rys. 22.).



Rys. 22. Tangens kąta strat dielektrycznych w zależności od temperatury przy różnych częstotliwościach dla BaTiO_3 [1].

W silnych, stałych polach elektrycznych przenikalność dielektryczną mierzy się za pomocą słabego pola przemiennego. W taki sposób zmierzona przenikalność nazywamy *przenikalnością odwracalną*. Wraz ze wzrostem natężenia stałego pola elektrycznego przenikalność odwracalna zmniejsza się, co odpowiada efektowi nasycenia. Wkład orientacyjnej polaryzacji domenowej zmniejsza się w wyniku zwiększania natężenia stałego pola.

3.5. Rodzaje materiałów ferroelektrycznych i ich zastosowanie

Ze względu na strukturę materiały ferroelektryczne można podzielić na kilka grup [4, 12, 13]: grupę związków zawierających *oktaedry tlenowe*, grupę związków zawierających *wiązania wodorowe*, *ciekle kryształy*, *organiczne polimery* oraz *kompozyty ceramiczno-polimerowe*. Większość ferroelektryków zbudowana jest z kompleksowych tlenków zawierających oktaedry tlenowe, wewnątrz których znajduje się kation B^{b+} (b zmienia się od 3 do 6). Przestrzenie między oktaedrami zajęte są przez jony A^{a+} , gdzie a zmienia się od 1 do 3. W prototypowej idealnej formie ze strukturą niepolarną środki geometryczne jonów A^{a+} , B^{b+} i O^{2-} pokrywają się. Podczas przemiany

fazowej jony A i B przesuwają się względem jonu O^{2-} i powstaje moment dipolowy. Najprostszy sposób łączenia oktaedrów tlenowych występuje w strukturze typu perowskitu ABO_3 : $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $NaNbO_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$; brązu wolframowego oraz związkach o strukturze warstwowej tlenków bizmutu.

Znane są również *ciekłe kryształy* o właściwościach ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych. W tym wypadku za ferroelektryczność odpowiedzialny jest porządek molekularny. Jeżeli do skośnej fazy smektycznej Sc dodana zostanie określona ilość molekuł chiralnych to faza ta powinna wykazywać właściwości ferroelektryczne. Jeżeli natomiast w sąsiednich warstwach smektycznych osie molekuł chiralnych są ustawione dokładnie w przeciwnych kierunkach to momenty dipolowe znoszą się nawzajem i ciekły kryształ wykazuje właściwości antyferroelektryczne. Przy czym, tak jak w przypadku ferroelektryków silne pole elektryczne ewentualnie ciśnienie może spowodować przejście od stanu antyferroelektrycznego do ferroelektrycznego.

Ferroelektryczne kompozyty ceramiczno-polimerowe są materiałami złożonymi, gdzie poszczególne komponenty zachowując swoje właściwości tworzą nowy układ o pożądanych właściwościach elektromechanicznych [14-16]. Obecnie kompozyty otrzymywane są wieloma sposobami np. poprzez mieszanie proszków materiałów o właściwościach ferroelektrycznych w wyjściowej cieczy polimerowej, a następnie poddawanie mieszaniny procesowi polimeryzacji.

Specyficzne właściwości ferroelektryków spowodowały ich szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu elektronicznego [17-23]. Mogą one być wykorzystywane m.in. jako: elementy piezoelektryczne, kondensatory, sensory (promieniowania, naprężeń i sił, temperatury), termistory (z wykorzystaniem efektu PTC), elektrooptyczne wyłączniki światła, generatory z modulowaną częstotliwością, stabilizatory temperatury, wzmacniacze dielektryczne (z wykorzystaniem nieliniowych właściwości ferroelektryka), wzmacniacze elektronowe (z wykorzystaniem układu ferroelektryk-półprzewodnik), elementy pamięci zachowawczej (z wykorzystaniem nieliniowych właściwości ferroelektryka oraz układu fotoelektryk-fotoprzewodnik), aktuatory wielowarstwowe (z wykorzystaniem właściwości elektrostrykcyjnych) i inne. Można je również nanieść w postaci zawiesiny cząstek na podłoża ceramiczne układów scalonych, gdzie spełniają rolę elementów pojemnościowych. Materiały

ferroelektryczne wykorzystuje się najczęściej w postaci ceramicznej. Ferroelektryczne ciekłe kryształy reprezentujące nową generację materiałów są stosowane do produkcji wyświetlaczy, pamięci optycznych, ekranów telewizyjnych i komputerowych.

3.7. Właściwości tytanianu sodowo – bizmutowego

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

Odkrycie i pierwsze opisanie tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (*NBT*) nastąpiło w 1960 roku [24]. Od tamtego czasu pojawiło się wiele prac, w których przedstawiono jego właściwości. Okazuje się, że uzyskane wyniki oraz ich interpretacja są często ze sobą rozbieżne. Sprzeczności dotyczą głównie liczby istniejących faz, ich uporządkowania elektrycznego oraz temperaturowego zakresu ich występowania. Po raz pierwszy badania strukturalne przeprowadzono w 1962 roku na sproszkowanych próbkach ceramicznych. Badania te wykazały, że *NBT* w temperaturze pokojowej ma symetrię romboedryczną o następujących parametrach komórki elementarnej: $a=3.89\text{\AA}$ oraz $\alpha=89.6^\circ$. Strukturalne badania temperaturowe sproszkowanych próbek monokrystalicznych [25] wykazały występowanie w *NBT* w temperaturze 520°C przemiany fazowej z fazy regularnej do tetragonalnej i w temperaturze 260°C z fazy tetragonalnej do romboedrycznej. Faza tetragonalna charakteryzuje się właściwościami ferroelastycznymi, natomiast faza romboedryczna ferroelektrycznym i prawdopodobnie ferrielektrycznym. Spore kontrowersje budzi zakres temperatur między tymi fazami. Rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej występujące w okolicy temperatury 320°C sugeruje istnienie przemiany fazowej. Lecz badania dyfrakcji rentgenowskiej [25], rozpraszania ramanowskiego [26], dyfrakcji neutronów [27, 28], ciepła właściwego [29], struktury domenowej [30], nie wykazuje żadnej przemiany fazowej w okolicy tej temperatury. Badania dyfrakcji neutronów [27] wskazują na istnienie w *NBT* dynamicznych obszarów polarnych już w fazie regularnej. W miarę obniżania temperatury promień korelacji tych obszarów rośnie poniżej temperatury około 280°C stają się one stabilnymi zarodkami niskotemperaturowej (poniżej temperatury T_d) fazy

ferroelektrycznej. Wyniki badania dyfrakcji neutronów zostały potwierdzone w badaniach piroelektrycznych oraz zmian czasowych przenikalności elektrycznej [31].

Gęstość energii odkształcenia (ilość energii przypadająca na jednostkę masy jaką wytwarza akuator), można przedstawić w następujący sposób:

$$g_{max} = \eta_{max}^2 E / 2\rho \quad (56)$$

gdzie η_{max} - maksymalne odkształcenie indukowane polem elektrycznym, E - moduł Younga, a ρ - gęstość materiału.

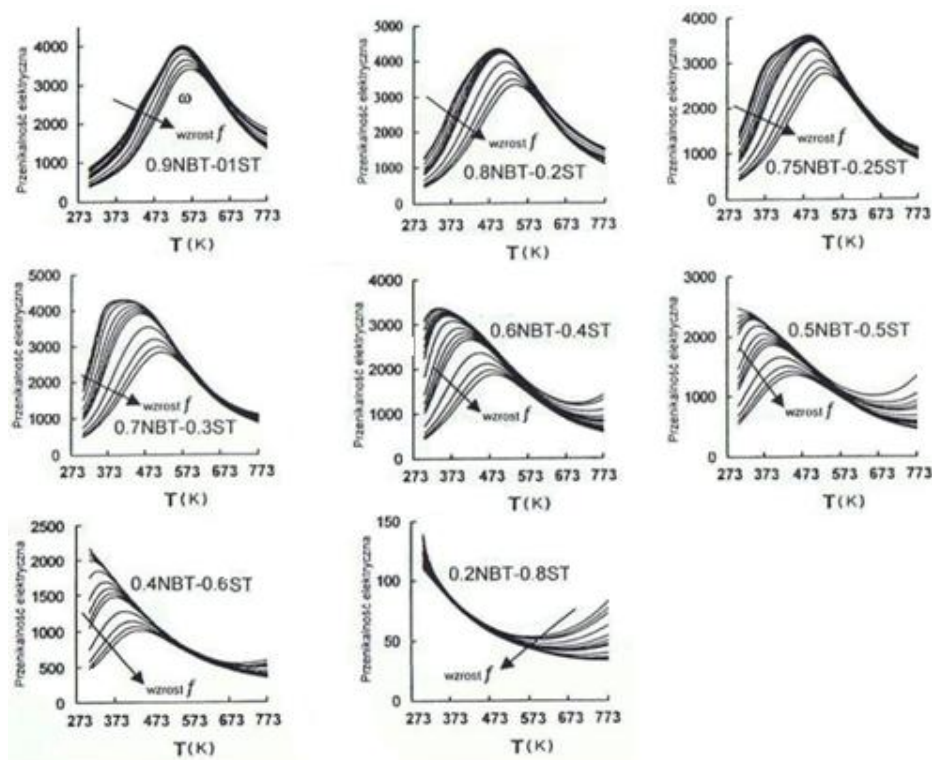
Gęstość tej energii powinna być stosunkowo duża. Biorąc pod uwagę gęstość materiału, moduł Younga oraz odkształcenie indukowane polem elektrycznym dla monokryształu *NBT*, jego gęstość energii odkształcenia wynosi ~ 11 J/kg. Wynika stąd, że ten parametr charakteryzujący jakość przetwornika elektromechanicznego ma większą wartość dla *NBT* niż dla *PZT* (7 J/kg).

Badania struktury domenowej *NBT* wykazały [31], że istnieje możliwość jej formowania naciskiem jednoosiowym, aż do ustanowienia stanu monodomenowego. Stan domenowy ukształtowany naciskiem jednoosiowym w wysokich temperaturach utrzymuje się po schłodzeniu do temperatury pokojowej. Możliwość kontrolowanego formowania struktury domenowej ma bardzo duże znaczenie praktyczne, gdyż struktura domenowa ferroelektryka ma duży wpływ na jego właściwości, determinując tym samym jego zastosowanie. Zaletą stanu monodomenowego jest m.in. brak efektów starzenia.

Zarówno monokryształy jak i polikryształy *NBT* są wytrzymałe na działanie stosunkowo dużych naprężeń zewnętrznych [31]. Przykładany nacisk jednoosiowy rzędu 150 MPa nie prowadzi do ich mechanicznego uszkodzenia. Polikryształy tego materiału charakteryzują się dużą wytrzymałością na zginanie. Wytrzymałość ta jest 2-3 razy większa od wytrzymałości powszechnie stosowanych polikryształów *PZT*. Pomiary pętli histerezy oraz efektu piroelektrycznego wykazały, że *NBT* ma stosunkowo duże pole koercji ($\sim 50-70$ kV/cm w temperaturze pokojowej). Ponadto zarówno pole koercji jak i polaryzacja nie zmieniają się znacznie w funkcji przyłożonego nacisku. Cechy te są korzystne w zastosowaniach materiału w trudnych warunkach.

3.8. Właściwości roztworów stałych $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$

Roztwór stały $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{TiO}_3\text{-Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (*NBT-ST*) posiada właściwości relaksacyjne oraz zdolność do przestrajania polem elektrycznym [3]. Na rysunku 23 zostały przedstawione temperaturowe oraz częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej dla przykładowych składów stałego roztworu *NBT-ST*. Wprowadzenie do *NBT* jonów Sr^{2+} powoduje ewolucję anomalii $\epsilon(T)$, związanej z przemianą do fazy ferroelektrycznej, a następnie jej zanik. Dla składów powyżej $x=0.3$, $\epsilon(T)$ ma jedno maksimum wykazujące wyraźnie cechy relaksacyjne.



Rys. 23. Temperaturowa/częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej polikrystalicznego roztworu stałego $(1-x)\text{NBT-xST}$ [31].

Wśród wielu koncepcji teoretycznych, próbujących opisać zachowanie relaksorów, często spotykanym sposobem jest związanie temperatury T_m z częstotliwością pola pomiarowego relacją Vogela – Fulchera [32, 33]:

$$f = f_0 e^{\left[\frac{-E_a}{k(T_m - T_f)} \right]} \quad (58)$$

gdzie f – częstotliwość, E_a – energia aktywacji, k – stała Boltzmana, a T_f – temperatura zamrażania obszarów polarnych.

Zastosowanie tej relacji do wyników otrzymanych dla roztworów stałych *NBT-ST* w zakresie częstotliwości $f=20\text{Hz} - 1\text{MHz}$ dało fizycznie racjonalne wyniki [31]. W miarę wzrostu zawartości *ST*, właściwości ferroelektryczne roztworów stałych *NBT-ST* mogą ulegać osłabieniu.

- [1] G.Smoleński, N.Krajnik, Ferroelektryki i antyferroelektryki. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1971)
- [2] E.G.Fesenko, Z.Surowiak, Teoretyczne podstawy stanu ferroelektrycznego w perowskitach. Prace Wydziału Techniki, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1997)
- [3] Z.Surowiak, Elektroceramika ferroelektryczna. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (2004)
- [4] K.Tkacz-Śmiech, Kryształy jonowo-kowalencyjne typu AB i ABO_3 : związki pomiędzy składem chemicznym, budową, naturą wiązań i wybranymi właściwościami. Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków (2006)
- [5] G.A.Smolenskii and V.A.Isupov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 9, 653-654 (1954)
- [6] A.F.Devonshire and H.H.Wills, Theory of ferroelectrics. Adv. Phys, 3, 85-130 (1954)
- [7] G.A.Smolenskii, A.I.Aganovskaya, Dielectric polarization and losses of some complex compounds. Sov. Phys. Tech. Phys.,4, 1380-1382 (1958)
- [8] E.G.Fesenko, R.Skulski, Z.Surowiak, Niektóre problemy fizyki strukturalnych przemian fazowych w ferroelektrykach tlenowo oktaedrycznych. Prace Wydziału Techniki, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1997)
- [9] T.Krajewski, Zagadnienia fizyki dielektryków. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (1970)

- [10] J.Dudek, Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej. Uniwersytet Śląski, Katowice (1985)
- [11] A.Graja, A.Frechmin, Małe monografie Instytutu Fizyki Molekularnej. Przemiany fazowe. Ośrodek Wydawnictw Naukowych Poznań (2003)
- [12] C.Kuś, Ferroelektryczność niobianów. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2007)
- [13] A.Safari, R.K.Panda, V.F.Janas, Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications. Key Engineering Materials. 122, 35-70 (1996)
- [14] E.Nogas-Ćwikiel, Otrzymywanie proszków ceramicznych do kompozytów ceramiczno-polimerowych dla detektorów piroelektrycznych. Uniwersytet Śląski, Katowice (2012)
- [15] K.Barszczyńska-Malik, Z.Pędzich, K.Pietrzak, Z.Rosłaniec, T.Sterzyński, M.Szweyger, Problemy terminologii w kompozytach i wyrobach kompozytowych. Kompozyty, 5, 19-24 (2005)
- [16] M.Schwartz, Smart materials. CRC Pres, New York (2009)
- [17] R.Pampuch, S.Błazewicz, G.Górny, Materiały ceramiczne dla elektroniki. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków (1993)
- [18] K.Uchino, Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Kluwer Academic. Boston (1997)
- [19] K.Uchino, Ferroelectrics Devices. Marcel Dekker, New York (2000)
- [20] K.Uchino, Y.Ito, Ceramics, Transducers, Encyclopedia of Smart Materials. Wiley&Sons, Inc. (2002)
- [21] R.Pampuch, Współczesne materiały ceramiczne. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków (2005)
- [22] P.M.Vilarinho, Functional Materials, Properties, Processing and Applications, Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanobabrication and Device Application of Functional Materials, NATO Science series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 186, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/ Boston/London (2005)
- [23] D.Deborah, L.Chung, Engineering Materials for Technological Needs, vol.2, Functional Materials. Electrical, Dielectric, Electromagnetic, Optical and

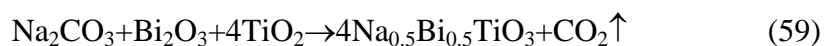
Magnetic Applications (With Companion Solution Manual), World Scientific Publishing (2011)

- [24] G.A.Smolenskii, V.A. Isupov, A.I.Aganovskaya, S.N. Popov, Sienietoelektryki sloznovo sostava. Fiz. Tv. Tela, 2, 2906 (1960)
- [25] J.A.Zvirgds, P.P.Kapostins, T.V.Kruzina, X-ray Study of Phase Transitions in Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ferroelectrics, 40, 75 (1982)
- [26] M.Zhang, I.F.Scott, J.A.Zvirgds, Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ferroelectrics Letters, 6, 147 (1986)
- [27] S.B.Vakhrushev, V.A.Isupov, B.E.Kvyatkovsky, R.S.Malysheva, N.M.Okuneva, E.L.Plachenova, P.P.Syrnikov, Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate. Ferroelectrics, 63, 153 (1985)
- [28] A.M.Balagurov, E.Y.Koroleva, A.A.Naberezhnov, V.P.Sakhnenko, B.N.Savenko, N.V.Teroganessian, S.B.Vakhrushev, The rhombohedral phase with incommensurate modulation in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. Phase Transitions, 79, 163 (2006)
- [29] J.Suchanicz, R.Poprawski, S.Matyjasik, Some properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ferroelectrics, 192, 329 (1997)
- [30] T.V.Kruzina, B.Gene, V.A.Isupov, E.V.Synyakov, Kristallografiya, 26, 852 (1981)
- [31] J.Suchanicz, Właściwości dielektryczne i przemiany fazowe tytanianu sodowo-bizmutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ i roztworów stałych na jego bazie. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2004)
- [32] H.Vogel, Temperature dependence of viscosity of melts. Phys. Z. 22, 645 (1921)
- [33] G.S.Fulcher, Analysis of recent measurements of viscosity of glass. J. Am. Ceram. Soc., 8, 339-355 (1925)

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Technologia otrzymywania badanych materiałów

Ceramiczne próbki tytanianu sodowo bizmutowego $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ otrzymano metodą konwencjonalną [1, 2, 3, 4]. Metoda ta należy do jednych z najczęściej stosowanych i wykorzystuje reakcje w fazie stałej między kilkoma składnikami mieszaniny prostych tlenków, węglanów bądź siarczanów odpowiednich metali. W przypadku $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ były to węglan sodu Na_2CO_3 , tlenek bizmutu Bi_2O_3 oraz tlenek tytanianu TiO_2 o czystości cz.d.a. $>99.5\%$ [3, 4]. Odważone w stosunku stechiometrycznym proszki poddano procesowi ujednoludzenia poprzez mechaniczne mieszanie i rozdrabnianie w młynku agatowym w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,8% cz.d.a. oraz sprasowanie pastylki. Następnie poddano je pierwszemu spiekaniu w temperaturze 820°C w czasie 2 godzin. Tak uzyskany materiał został ponownie zmielony, sprasowany (ciśnienie prasowania wynosiło 80 MPa) i spiekany w temperaturze 1100°C w czasie 1 godziny. Trzeci i ostatni spiek, po uprzednim zmieleniu i sprasowaniu przeprowadzono w temperaturze 1160°C w czasie 2 godzin. Reakcja pomiędzy substratami zachodziła zgodnie z równaniem:



Proces otrzymywania materiału ceramicznego $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ gdzie: $x=0; 0.01; 0.015; 0.020$ i 0.025 wymagał zastosowania metody dwuetapowego sposobu syntezy składników [5, 6]. Jako materiałów wyjściowych użyto Na_2CO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ti_2O_3 oraz Pr_2O_3 . Odczynniki SrCO_3 , Ti_2O_3 , Pr_2O_3 zakupione zostały w firmie Aldrich, Bi_2O_3 w Sigma-Aldrich, natomiast Na_2CO_3 w firmie Fluka. Przed odważaniem odczynniki suszono w cieplarni przez 2 godziny w temperaturze 120°C w celu usunięcia ewentualnie zawartej w nich wody. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej odważono odpowiednie ilości substratów zależnie od założonego składu. Następnie odważone proszki poddano procesowi mielenia w agatowym młynku kulowym w obecności alkoholu etylowego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,8% cz.d.a.). Proces mielenia z jednoczesnym mieszaniem proszków trwał 24 godziny i był wystarczający dla uzyskania proszku o małych rozmiarach ziaren (od 2 do $8\text{ }\mu\text{m}$). Wymieszane odczynniki

odsączono i poddano pierwszemu procesowi kalcynacji w temperaturze 850°C przez 3 godziny i kolejnemu w temperaturze 950 °C. Temperaturę tę utrzymywano przez 2 godziny po czym obniżano ją do temperatury pokojowej z szybkością 240°C na godzinę. Uzyskany materiał ceramiczny ponownie rozdrabniano w agatowym młynie kulowym z dodatkiem etanolu przez 24 h. Po zmieleniu proszek odsączano i formowano w matrycy pod ciśnieniem 100MPa. Uzyskane w ten sposób pastylki umieszczano w kubkach alundowych na podsypce z identycznego materiału co syntetyzowana próbka. Temperatura ich spiekania wynosiła 1180°C - 1280°C w zależności od składu, a czas spiekania w maksymalnej temperaturze 1.5-3 godzin. W tych warunkach następowało spiekanie materiału z jednoczesnym jego zagęszczaniem.

Otrzymane próbki zostały poddane badaniom strukturalnym, badaniom właściwości mechanicznych, elektrycznych oraz elektromechanicznych. Wzory sumaryczne, a także nazwy skrótowe zostały zamieszczone w tabeli 1.

Wzór sumaryczny	Nazwa skrótowa
SrTiO_3	ST
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	NBT
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	NBTS30
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{TiO}_3$	NBTS30P1
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{TiO}_3$	NBTS30P1.5
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$	NBTS30P2
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$	NBTS30P2.5

Tabela 1. Zestawienie wzorów sumarycznych otrzymanych ceramiek oraz nazw skrótowych stosowanych w tekście.

- [1] J.Dudek, Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1985)
- [2] J. Lis, R. Pampuch , Spiekanie. Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków (2000)

- [3] J.Suchanicz, *Ferroelektryczność tytanianów*. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2008)
- [4] J.Suchanicz, K.Roleder, A.Kania, J.Handerek, Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 77, 107-110 (1988)
- [5] **G.Klimkowski**, J.Suchanicz, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczywy, K.Konieczny, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, Uniaxial Pressure Effect on Dielectric Properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.3SrTiO_3 Ceramics. *Ferroelectrics*, 464, 94-100 (2014)
- [6] J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, SrTiO₃ and Pr Effects on Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramic. *Ferroelectrics*, 485, 136-142 (2015)

5. Badania mikrostruktury i składu chemicznego.

Badania mikrostruktury otrzymanych materiałów wykonano za pomocą mikroskopu HITACHI S-4700 z systemem mikroanalizy rentgenowskiej NORAN-VATANGE wyposażonym w detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE-ang. backscattered electrons) TYPU YAG (pozwoliło to na pracę w trybie „telewizyjnym”, oraz na jednoczesne korzystanie z detektora EDS). Monokrystaliczny detektor krzemowy aktywowany litem - Si(Li) i okienko wejściowe Link Super ATV pozwalały na rejestrację promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez atomy pierwiastków od berylu do uranu z wysoką rozdzielczością energetyczną (134eV) i rozdzielczością przestrzenną 0.5 μm . Tak dobrane parametry [1-5] umożliwiły bardzo dokładne odwzorowanie mikrostruktury próbek oraz redukcję nadmiernego kontrastu na krawędziach badanych obiektów, tj. uzyskanie mikrofotografii o dużej głębi ostrości i dużej zdolności rozdzielczej.

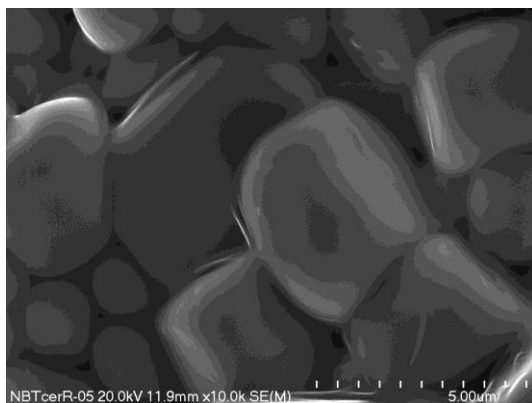
Jednoczesne zastosowanie detektora półprzewodnikowego z analizatorem (spektrometrem) energii EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) i EPMA

(Electron Probe Microbeam Analysis) pozwoliło na przeprowadzenie analiz ilościowych i jakościowych w danym mikroobszarze.

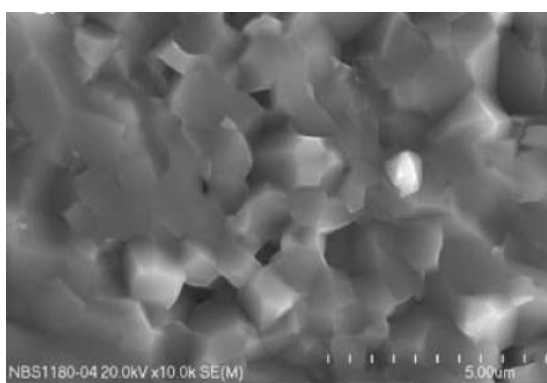
Wyznaczenie długości fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwoliło na ustalenie składu chemicznego (mikroanaliza jakościowa) badanej próbki, a pomiar natężenia tego promieniowania (analiza ilościowa) pozwolił na wyznaczenie stężenia pierwiastków wyrażone w % wagowych. Mikroanaliza jakościowa polega na uzyskaniu czytelного spektrum promieniowania rentgenowskiego z wybranego fragmentu próbki, a w analizie ilościowej oblicza się stężenie pierwiastków na podstawie proporcjonalnej zależności natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od zawartości pierwiastków w analizowanej objętości. Przeliczenia intensywności pików na zawartość procentową pierwiastków, dokonywane było przez oprogramowanie mikroanalizatora.

Wykonano analizy punktowe w wybranych mikroobszarach powierzchni próbek oraz analizy powierzchniowe w określonym obszarze powierzchni. W celu rejestracji rozkładu przestrzennego położenia pierwiastków w materiale, mikroanalizator wyposażono w program pozwalający na wykonywanie map chemicznych tzw. „mappingów” badanego obszaru powierzchni. Programowo wytypowany pierwiastek, oddzielnie dla każdej mapy, został przedstawiony jako zbiór punktów o jasności przewyższającej całkowite tło mapy. Stopień natężenia ponad poziom tła jest proporcjonalny do stopnia koncentracji danego pierwiastka w badanym obszarze.

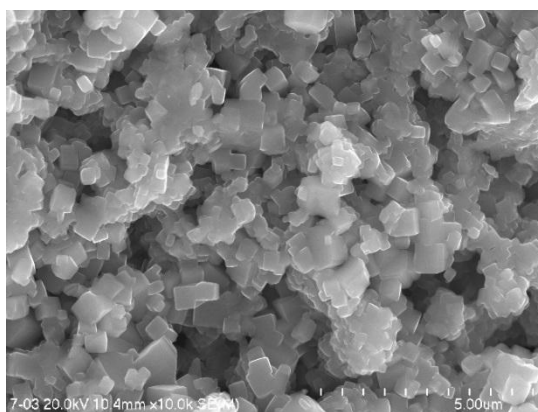
Ponadto ze względu na nieprzewodzący charakter próbek, (gromadzenie się na powierzchni ładunków elektrycznych powoduje zaburzenia uzyskiwanych obrazów) na powierzchni próbek naniesiono grafit przed badaniami przy pomocy napyłarki węglowej firmy CRESSINGTON CARBON 208 o grubości 25 nm. Napyłone warstwy grafitu pełniły funkcję nie tylko przewodnika prądu elektrycznego, ale również zabezpieczały badane próbki przed termicznym oddziaływaniem wiązki elektronowej. Badania mikrostruktury wykonano przy powiększeniach od 500 do 30 000. Przykładowe obrazy SEM przedstawiono na rys. od 24.1. do 24.6. zrealizowane przy powiększeniu 10 000.



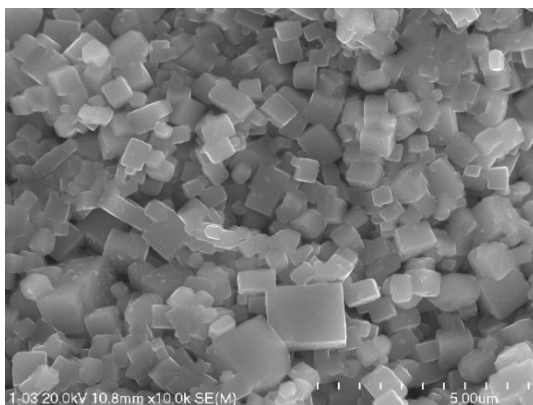
Rys. 24.1. Zdjęcie mikrostruktury $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x).



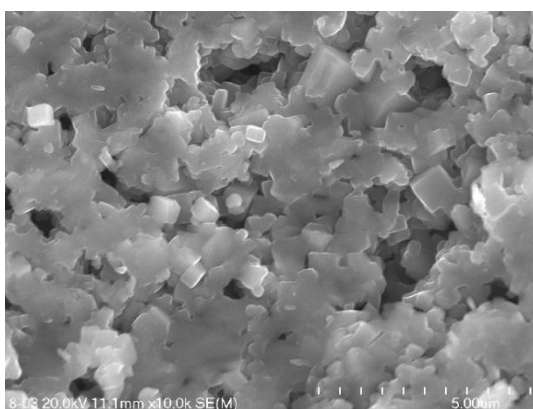
Rys. 24.2. Zdjęcie mikrostruktury $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x) [9].



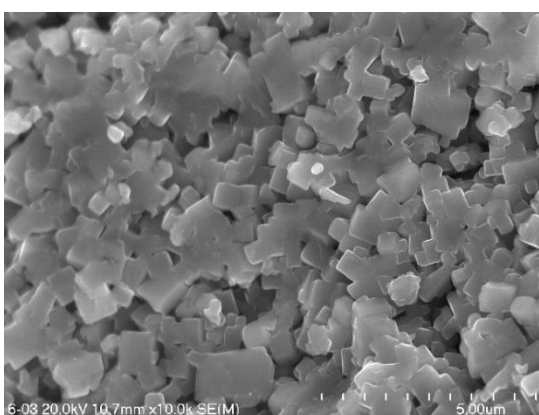
Rys. 24.3. Zdjęcie mikrostruktury $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x) [9].



Rys. 24.4. Zdjęcie mikrostruktury $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x) [9].



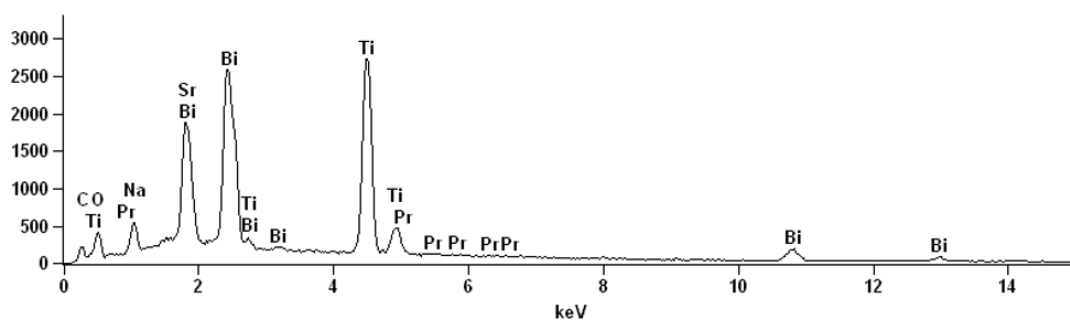
Rys. 24.5. Zdjęcie mikrostruktury $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x) [9].



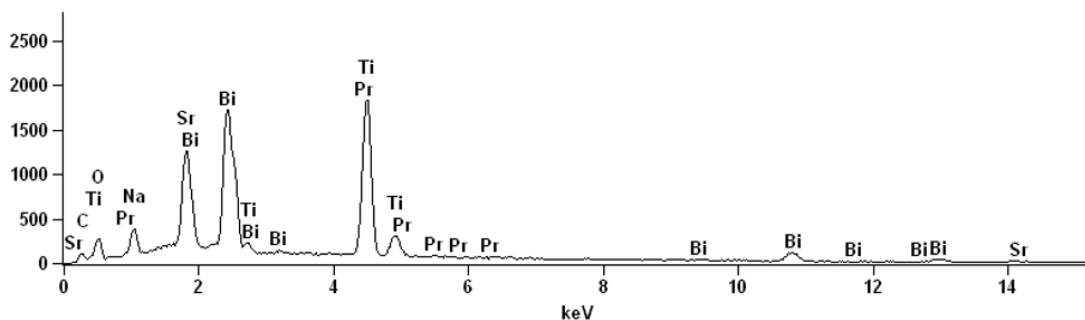
Rys. 24.6 Zdjęcie mikrostruktury $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$ (powiększenie 10 000x).

Analizując otrzymane obrazy SEM można stwierdzić, że otrzymane próbki charakteryzują się zwartą strukturą o dobrze wykształconym ziarnie o strukturze foremno-wielościennej, nieco zaokrąglonej na krawędziach i narożach. Przełamy powstałe poprzez pękanie na granicach dobrze wykształconych ziaren, potwierdzają silne oddziaływania pomiędzy krystalitami. Średnia wielkość ziarna badanych materiałów oszacowana metodą liniową [6-8] mieści się w zakresie od 3 do 5 μm i zmniejsza się wraz z zawartością prazeodymu (Pr). Pory mają kształt nieregularny, a w ich rozmiarach nie ma istotnych różnic ilościowych ani jakościowych.

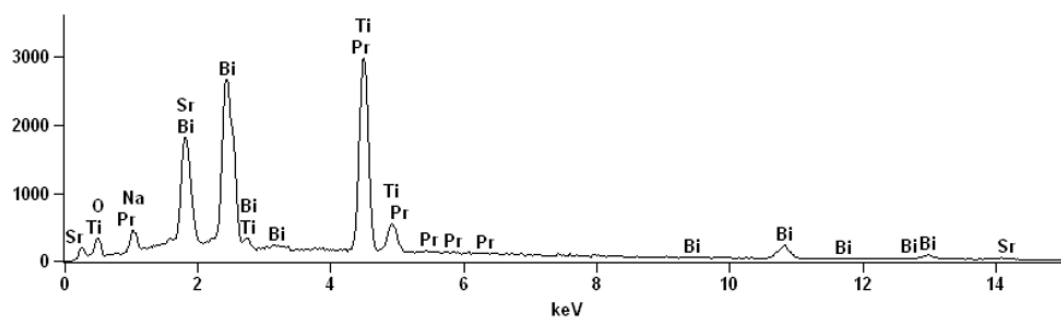
Celem wyznaczenia procentowej zawartości pierwiastków w badanym materiale rejestrowano widmo promieniowania rentgenowskiego (rys. 24.7. – rys. 24.9.). Wartości energii odpowiadające liniom charakterystycznym badanego widma pozwoliły na ustalenie pierwiastków wchodzących w skład próbki. Na podstawie uzyskanych widm promieniowania rentgenowskiego stwierdzono, że w pierwszej próbce (rys. 24.7.) są to: sód, bizmut, stront, tytan i tlen. W skład drugiej, trzeciej i czwartej próbki (rys. 24.8. i rys. 24.9.) wchodzi: sód, bizmut, stront, prazeodym, tytan i tlen. Liczba zarejestrowanych impulsów pochodzących od danego składowego pierwiastka, czyli wielkość pola powierzchni pod danym pikiem natężenia, umożliwiła wyznaczenie zawartości procentowej pierwiastków.



Rys. 24.7. Analiza EDS $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{TiO}_3$.

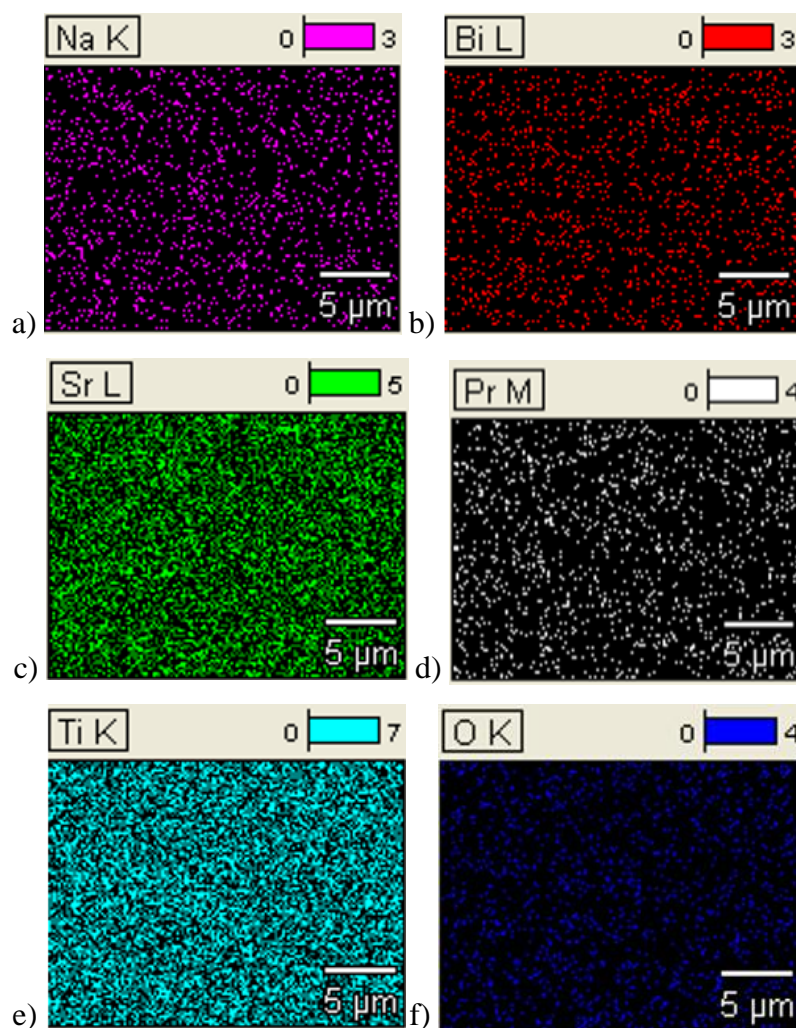


Rys. 24.8. Analiza EDS $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$.



Rys. 24.9. Analiza EDS $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$.

Badania EDS w ujęciu statystycznym potwierdziły czystość chemiczną badanych próbek i wykluczyły udział w nich niepożądanych pierwiastków i ewentualnych zanieczyszczeń. Uzyskane "mapowania" (rys. 24.10.) potwierdziły jakościowy skład badanych próbek.



Rys. 24.10. Przykładowy rozkład pierwiastków (“mapowanie”) na powierzchni próbki $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$ wykonany za pomocą EPMA (powiększenie 1000x); sodu (a), bizmutu (b), strontu (c), prazeodymu (d) tytanu (e), tlenu (f).

- [1] A.Barbacki, R.Czajka, K.Jóźwiak, T.Kachlicki, Mikroskopia elektronowa. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2005)
- [2] L.A.Dobrzański, E. Hajduczek, Metody badań metali i stopów: mikroskopia świetlna i elektronowa. WNT, Warszawa (1987)
- [3] J.Białoskórski, S.Błażewicz, M.Haberko, E.Kowalski, A.Kwaterna, J.Lis, E.Pamuła, J.Piekarczyk, A.Powroźnik, M.Rączka, C.Wajler, Laboratorium z nauki o materiałach. UWND AGH, Kraków (2003)

- [4] J.Goldstein, D.Newbury, D.Joy, Ch.Lyman, P.Echlin, E.Lifshin, L.Sawyer, J.Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Kluwer, New York, (1981)
- [5] S. J. B.Reed, Electron microprobe analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press (2005)
- [6] T.Wasąg, B.Derecka, Laboratorium analizy ilościowej. Politechnika Szczecińska, Szczecin (1994)
- [7] L.Wojnar, K.Kurzydłowski, J.Szala, Praktyka analizy obrazu. Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków (2002)
- [8] J.Ryś, Stereologia materiałów, Fotobit Design, Kraków (1995)
- [9] J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, SrTiO₃ and Pr Effects on Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramic. Ferroelectrics, 485, 136-142 (2015)

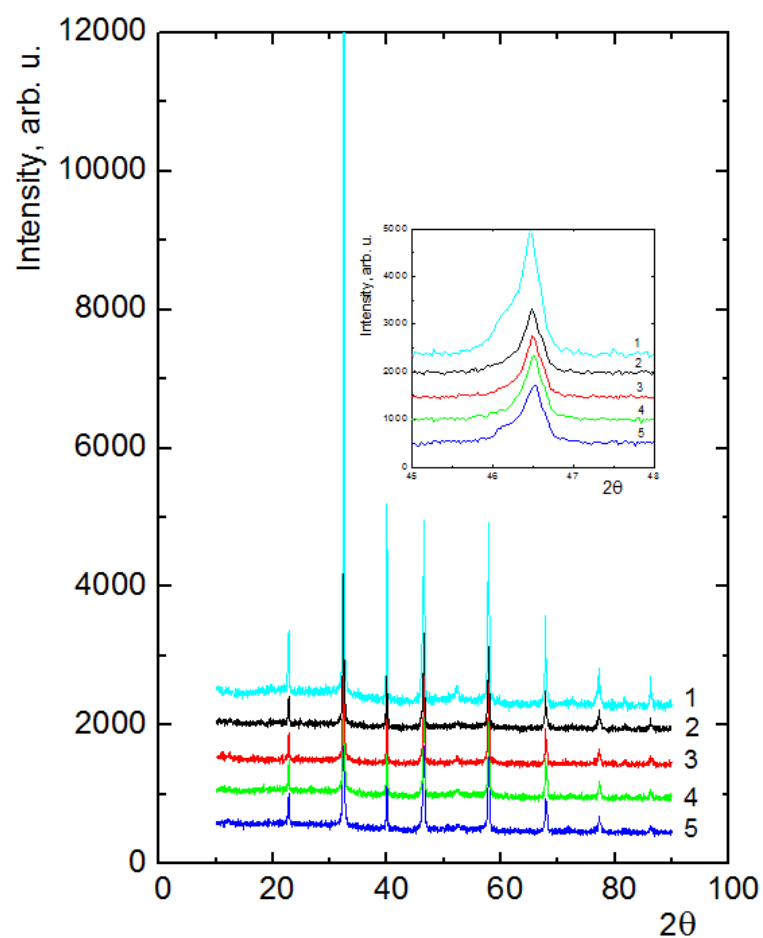
6. Badania rentgenostrukturalne

Pomiary rentgenostrukturalne wykonano w temperaturze pokojowej z użyciem dyfraktometru promieniowania X firmy PANalytical model X'Pert Pro. Zastosowano promieniowanie monochromatyczne o długości fali 0.1540598nm, odpowiadającej linii emisyjnej K_{α1} miedzi. Krok analizy wynosił 0.01°, a jej zakres 20°- 90° w skali 2θ.

Analizę jakościową przeprowadzono wykorzystującą metodę Rietveld [1, 2], poprzez matematyczne dopasowanie badanego dyfraktogramu do dyfraktogramu symulowanego opierającego się między innymi na parametrach geometrii komórki elementarnej, danej struktury krystalicznej, położeniu i rodzaju atomów wchodzących w skład struktury, kształtu pików sygnału dyfrakcyjnego i współczynnikach tła sygnału. Stosując tę metodę otrzymuje się np. wartości parametrów sieciowych i udziały wagowe danej fazy. Analiza jakościowa składu fazowego ciał krystalicznych oparta jest na prawie Wulfa-Bragga [3-5]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (60)$$

Prawo to wiąże długość fali promieniowania λ z odległościami międzypłaszczyznowymi d (charakterystycznymi dla danej fazy krystalicznej) i kątem padania wiązki promieniowania θ (kąt pomiędzy wiązką promieni pierwotnych a płaszczyzną kryształu). Przy czym spełniony musi być warunek $\lambda < 2d$. Występujące w równaniu Bragga n jest liczbą całkowitą, jest to tzw. rząd ugięcia. Obliczenia wykonano wykorzystując procedury numeryczne zawarte w firmowym programie X'Pert HighScore Plus firmy PANalytical i porównując otrzymane dyfraktogramy z bazami danych dyfrakcyjnych *JCPDC-ICDD*. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 26. Wprowadzenie jonów strontu w ilości 30% spowodowało zmianę symetrii materiału bazowego jakim jest NBT z romboedrycznej $R3c$ w regularną $Pm3m$. Następujące otrzymane próbki: NBTS30P1, NBTS30P1.5 oraz NBTS30P2 również posiadają symetrię regularną $Pm3m$. Natomiast symetria NBTS30P2.5 przechodzi w tetragonalną $P4mm$. Wyindukowanie w NBTS30P2.5 symetrii tetragonalnej może być spowodowane Jahn-Teller'owskim charakterem jonu Pr. Potwierdzenie tego wniosku wymaga jednak przeprowadzenia szczegółowych badań, które wykraczają poza ramy niniejszej rozprawy. Szczegółowa analiza wykazała, że wszystkie badane próbki w temperaturze pokojowej są jednofazowe o strukturze typu perowskitu. Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzone jony strontu Sr zostały wbudowane w strukturę NBT a prazeodymu w strukturę NBT-ST tworząc roztwór stały. Dla NBTS30P2 zaobserwowano pewne dyskretne zmiany w widmie rentgenowskim, które mogą być zinterpretowane jako efekt pojawienia się w matrycy regularnej nanoobszarów fazy tetragonalnej. Jednak potwierdzenie tego wniosku wymaga dalszych szczegółowych badań, wykraczających poza ramy niniejszej pracy.



Rys. 25. Dyfraktogramy rentgenowskie w temperaturze pokojowej [7]:

1 – NBTS30; 2 – NBTS30P1; 3 – NBTS30P1.5; 4 – NBTS30P2; 5 – NBTS30P2.5

Wyznaczone parametry sieciowe komórek elementarnych dla poszczególnych składów zawarte zostały w tabeli 2. Parametry sieciowe zwiększają swoją wartość po wprowadzeniu do NBT jonów strontu, a zmniejszają swoją wartość wraz ze wzrostem prazeodymu w roztworze stałym $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$.

	$a [\text{\AA}]$	$V [\text{\AA}^3]$
NBT	3.892 (4) [6]	58.71 (2) [6]
NBTS30	3.904 (4)	59.50 (2)
NBTS30P1	3.900 (4)	59.35 (2)
NBTS30P1.5	3.899 (4)	59.31 (2)
NBTS30P2	3.898 (4)	59.27 (2)
NBTS30P2.5	3.896 (4)	59.14 (2)

Tabela 2. Wartości parametrów sieciowych komórki elementarnej w temperaturze pokojowej.

Zachowanie takie można wytłumaczyć rozmiarami promieni jonowych podstawianych jonów. Jony strontu Sr^{2+} , które wbudowują się w podsieć A mają promień jonowy większy niż $(\text{Na}, \text{Bi})^{2+}$. Natomiast jony prazeodymu Pr^{3+} o mniejszym promieniu jonowym zastępują w pozycji A sieci krystalicznej $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ jony $(\text{Na}, \text{Bi}, \text{Sr})^{3+}$ o większym promieniu jonowym.

- [1] H.M.Rietveld: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, 22, 151-152 (1967)
- [2] H.M.Rietveld: Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J.Appl.Cryst., 2, 65-71 (1969)
- [3] Z.Bojarski, M.Gigla, K.Stróż, M.Surowiec, Krystalografia. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (2001)
- [4] Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1995)
- [5] P. Luger, Rentgenografia strukturalna monokryształów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1989)
- [6] J.Suchanicz, Ferroelektryczność tytanianów. Wydawnictwo Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2008)

- [7] J. Suchanicz, **G. Klimkowski**, D. Sitko, M. Antonova, A. Sternberg, SrTiO₃ and Pr Effects on Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramic. *Ferroelectrics*, 485, 136-142, (2015)

7. Spektroskopia ramanowska

Różnice w chemicznej naturze jonów prowadzą do powstawania w strukturze perowskitu ABO₃ różnych typów wiązań A-O i/lub B-O o różnych częstotliwościach drgań. Masa atomowa strontu ($m_{Sr}=87,62$), który wbudowuje się w podsieć A znajduje się pomiędzy masą sodu ($m_{Na}=22,99$) a masą bizmutu ($m_{Bi}=208,98$). Równocześnie promień jonowy sodu ($r_{Na}=1,02\text{\AA}$) oraz bizmutu ($r_{Bi}=1,03\text{\AA}$) są porównywalne, natomiast promień jonowy strontu ($r_{Sr}=1,18\text{\AA}$) jest znacznie większy. Wprowadzenie do NBT jonów strontu powinno więc powodować znaczną dystorsję sieci oraz zmianę wartości stałych siłowych i w konsekwencji charakteru widma ramanowskiego.

Masa atomowa prazeodymu ($m_{Pr}=140,91$) wbudowującego się w podsieć A jest większa od masy sodu oraz masy strontu, a mniejsza od masy bizmutu. Natomiast jego promień jonowy ($r_{Pr}=0,99\text{\AA}$) jest porównywalny z promieniem jonowym sodu oraz bizmutu, a mniejszy od promienia jonowego strontu. Wprowadzenie do NBTS30 jonów prazeodymu raczej nie powinno powodować znacznej dystorsji sieci, natomiast stałe siłowe się zmieniają, co może spowodować zmianę widm ramanowskich. Z drugiej strony wpływ tych jonów nie powinien być zbyt wielki z uwagi na stosunkowo niewielką ich koncentrację. Prezentowane wcześniej (rozdział 6) wyniki badań rentgenowskich wskazują na zmianę symetrii (romboedrycznej w tetragonalną) po wprowadzeniu do NBTS30 jonów prazeodymu o dostatecznie wysokiej koncentracji ($\sim 2,5\%$ mol), co powinno uwidocznić się w widmie Ramana.

Widmo ramanowskie obserwowane w NBT w temperaturze pokojowej (rys. 26) jest podobne do przedstawionego we wcześniejszych pracach [1-4]. W temperaturze pokojowej, NBT ma dystorsję romboedryczną (R3c), dla której oczekuje się 13 aktywnych ramanowsko modów (pasm). Pasma te są raczej szerokie (rys. 26), co może być spowodowane nieporządkiem strukturalnym w podsieci A, nakładaniem się modów

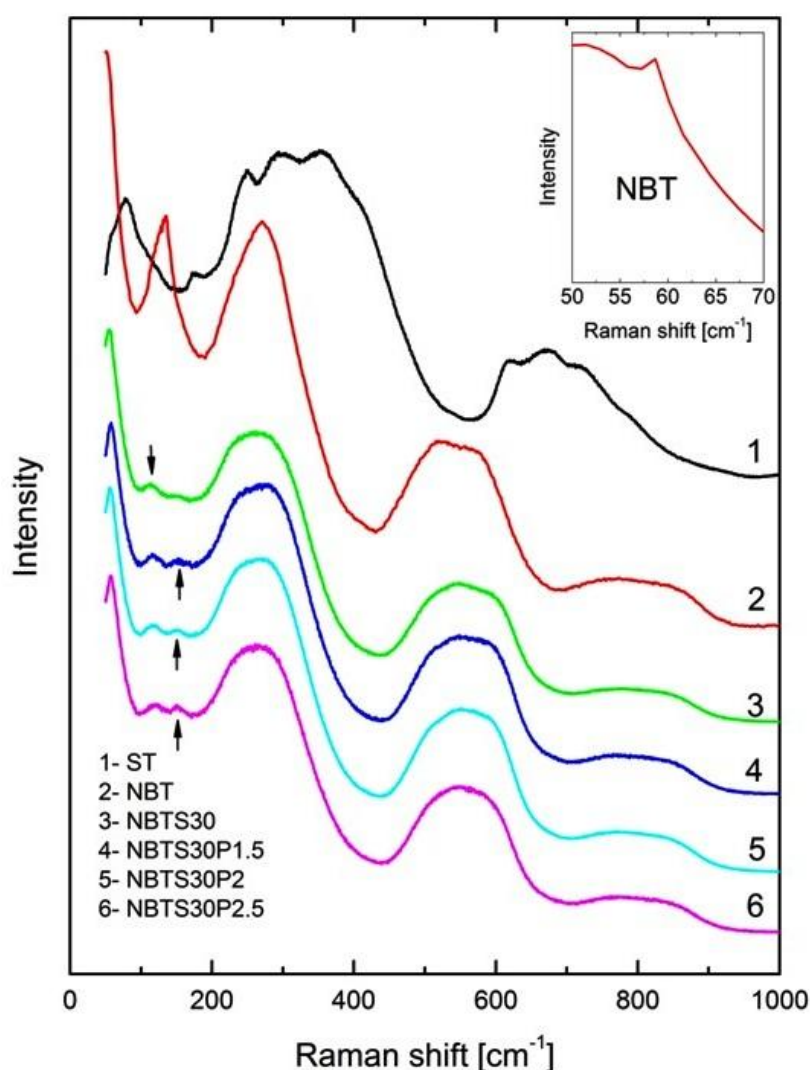
ramanowskich oraz polikrystalicznego charakteru badanej próbki. W widmie ramanowskim NBT można wyróżnić pięć głównych zakresów, gdzie występuje efekt rozpraszania: ~ 58 , 142, 280, 530, 585 oraz powyżej 700 cm^{-1} . Pierwszy z nich niskoczęstotliwościowy jest związany z drganiami Bi-O, drugi z drganiami Na-O, trzeci z drganiami Ti-O, podczas, gdy zakres o wyższej częstotliwości (530 oraz 585 cm^{-1}) głównie z drganiami oktaedrów tlenowych TiO_6 . Wysokoczęstotliwościowy zakres powyżej 700 cm^{-1} może być spowodowany drganiami będącymi wynikiem przesunięcia jonów tlenu [5], a także obecnością luk tlenowych.

W przypadku ST nie przewiduje się ramanowsko aktywnych pasm w zakresie temperatur, gdzie występuje symetria regularna (a więc również w temperaturze pokojowej) [6]. Widmo ramanowskie ST zawiera dwa rozmyte pasma w okolicy 300 oraz 650 cm^{-1} oraz słabe pasma w okolicy 156 i 185 cm^{-1} . Pasma te są oznaką rozpraszania ramanowskiego drugiego rzędu.

Spectra ramanowskie NBT modyfikowanego strontem są podobne do obserwowanych w czystym materiale. Jednak występuje znaczne przesunięcie niskoczęstotliwościowego pasma 142 cm^{-1} (zaznaczone strzałką) oraz słabsze pasma 280 cm^{-1} w kierunku częstotliwości niższych (pierwsze pasmo przesuwane się w okolice 114 cm^{-1}). Ten efekt koreluje z wbudowaniem w podsieć A ciężkich jonów strontu. Oprócz tego pasma te ulegają mocnemu rozmyciu. Z kolei efekt ten jest związany ze wzrostem nieporządku strukturalnego w podsieci A po wprowadzeniu dodatkowych jonów. Ponadto pasmo 142 cm^{-1} znacznie zmniejsza swoją intensywność (zaznaczone strzałką na rys. 26). Pasma 280 cm^{-1} stanowi obraz dwóch nakładających się pasm. Występuje również pewna ewolucja pasm 530 oraz 585 cm^{-1} . Ewolucja ta może być spowodowana zwiększeniem średniego promienia jonowego podsieci A (m.in. mogą wówczas ulec deformacji oktaedry tlenowe oraz zmienić się stała siłowa). Natomiast pasmo powyżej 700 cm^{-1} raczej nie ulega widocznej ewolucji, co mogłoby świadczyć o tym, iż charakter przesunięć jonów tlenu oraz koncentracja defektów tlenowych nie uległy znaczącym zmianom. Generalnie wyniki badań rozpraszania ramanowskiego potwierdzają fakt wbudowania jonów strontu w NBT.

Zgodnie z przewidywaniami, spektra NBTS30 modyfikowanego prazeodymem (Pr) są podobne do występujących w czystym materiale. Jednak występuje pewna ewolucja pasm 280 oraz $530\text{-}580\text{ cm}^{-1}$. Ponadto pojawia się nowe słabo wyrażone

rozmyte pasmo w okolicy 154 cm^{-1} (zaznaczone strzałką) nieznacznie przesuwające się w stronę niższych częstotliwości w miarę wzrostu koncentracji prazeodymu. Pasma to, „wyostrające się” w miarę wzrostu koncentracji jonów prazeodymu może odzwierciedlać nowopowstałe wiązanie Pr-O. Może być ono również związane z stopniową zmianą symetrii z romboedrycznej w tetragonalną. Jak wynika z rezultatów badań innych materiałów perowskitowych, pasmo $530\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ jest także czułe na zmianę symetrii. Pasma powyżej 700 cm^{-1} ulega jedynie nieznacznej ewolucji, co sugeruje, że charakter przesunięć jonów tlenu oraz koncentracja defektów tlenowych nie uległy znaczącym zmianom.



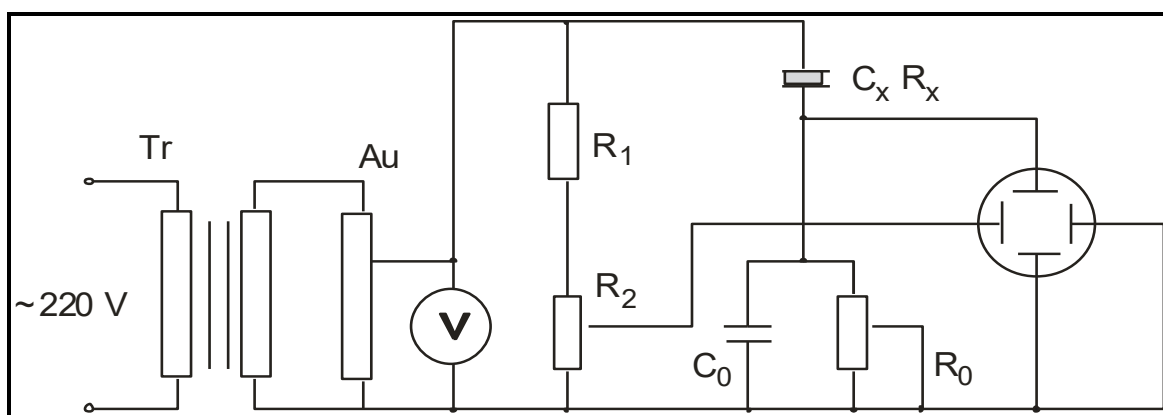
Rys. 26. Widma Ramana ST, NBT, NBTS30, NBTS30P1.5, NBTS30P2 oraz NBTS30P2.5 [7].

- [1] J.Petzelt, S.Kamba, J.Fabry, D.Noujmi, V.Porokhonsky, A.Pashkin, I.Franke, K.Roleder, J.Suchanicz, R.Klein, G.E.Kugel, Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. J.Phys. Cond.Matter, 16, 2719 (2004)
- [2] J.Suchanicz, I.Jankowska-Sumara T.V.Kruzina, Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics. J.Electrocer., 27, 45 (2011)
- [3] M.Zhang, I.F.Scott, J.A.Zvirgzds, Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Ferroelectrics Letters, 6, 147 (1986)
- [4] J.Kreisel, A.M.Glazer, Estimation of the compressibility of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and related perovskite-type titanates. J.Phys. Condens.Matter, 12, 9689 (2000)
- [5] J.Kreisel, A.M.Glazer, G.O.Jones, P.A.Thomas, P.A.Abello, G.Lucazeau, An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) solid solution. J.Phys.Condens.Matter, 12, 3267 (2000)
- [6] W.G.Nielsen, J.G.Skinner, Raman spectrum of strontium titanate. J.Chem.Phys., 48, 2240 (1968)
- [7] **G.Klimkowski**, J.Suchanicz, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczy, K.Konieczny, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, Uniaxial Pressure Effect on Dielectric Properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.3SrTiO_3 Ceramics. Ferroelectrics, 464:1, 94-100, (2014)

8. Badania elektryczne

8.1. Badania pętli histerezy dielektrycznej.

Jednym z podstawowych kryteriów istnienia w materiale fazy ferroelektrycznej jest występowanie polaryzacji elektrycznej. W tym celu zostały zbadane pętle histerezy dielektrycznej P-E. Pomiary tych pętli dla otrzymanych materiałów wykonano za pomocą klasycznego układu Sawyera-Towera zasilanego napięciem sinusoidalnie zmiennym.



Rys. 27. Schemat układu Sawyera-Towera.

Klasyczny układ Sawyera-Towera składa się z dwóch dzielników napięć: dzielnika oporowego (R_1 , R_2) doprowadzającego napięcie na poziome płytki oscyloskopu oraz dzielnika pojemnościowego (C_0 , C_x), w którym umieszczana jest badana próbka ferroelektryczna (C_x). W dzielniku pojemnościowym znajduje się również bezstratny liniowy kondensator pomiarowy (C_0) zbierający napięcie (U_y) na pionowe płytki oscyloskopu. Opór regulowany R_0 włączony równolegle do C_0 służy do skompensowania przesunięć fazowych między prądem, a napięciem, spowodowanych stratami próbki ferroelektrycznej. Transformator separujący Tr zastosowano ze względów bezpieczeństwa. Spełnienie w układzie warunku $C_x R_x = C_0 R_0$ zapewnia pełną kompensację strat. Aby uzyskać na ekranie oscyloskopu obraz pętli histerezy, zwiększamy stopniowo napięcie przykładane do układu z autotransformatora Au, kompensując jednocześnie straty próbki opornikiem R_0 . Ładunek na okładkach kondensatora C_0 jest równy ładunkowi Q_x kondensatora C_x . Ładunek Q_x jest proporcjonalny do polaryzacji próbki, bowiem wartość wektora polaryzacji równa jest gęstości powierzchniowej ładunku indukowanego na okładce kondensatora. Zatem napięcie na okładce kondensatora C_0 jest także proporcjonalne do Q_x ($Q_x = C_0 U_x$). Odchylenie strumienia na ekranie wzdłuż osi poziomej jest proporcjonalne do przyłożonego pola powodującego polaryzację kryształu ferroelektrycznego. Do obserwacji pętli histerezy ferroelektrycznej wykorzystano oscyloskop cyfrowy SDS-200. Do obliczenia polaryzacji badanego materiału zastosowano poniższy wzór:

$$P = \frac{q_x}{S} = \frac{C_x \cdot U_x}{S} = \frac{C_0 \cdot U_0}{S} \quad (61)$$

gdzie:

P - polaryzacja,

S - powierzchnia próbki (elektrody),

q_x - ładunek zgromadzony na powierzchni materiału,

C_x - pojemność kondensatora badanego,

U_x - napięcie na okładkach kondensatora badanego,

C_0 - pojemność kondensatora wzorcowego,

U_0 - napięcie na okładkach kondensatora wzorcowego.

Natomiast do obliczenia natężenia pola elektrycznego zastosowano zależność:

$$E = \frac{U_x}{d} \quad (62)$$

gdzie:

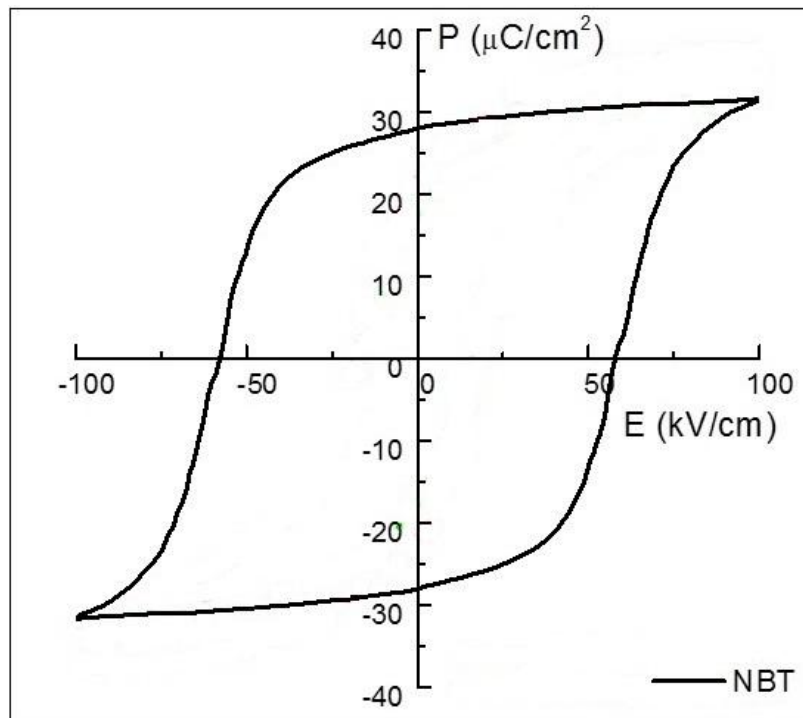
E - natężenie pola elektrycznego,

U_x - napięcie na okładkach kondensatora badanego,

d - grubość próbki.

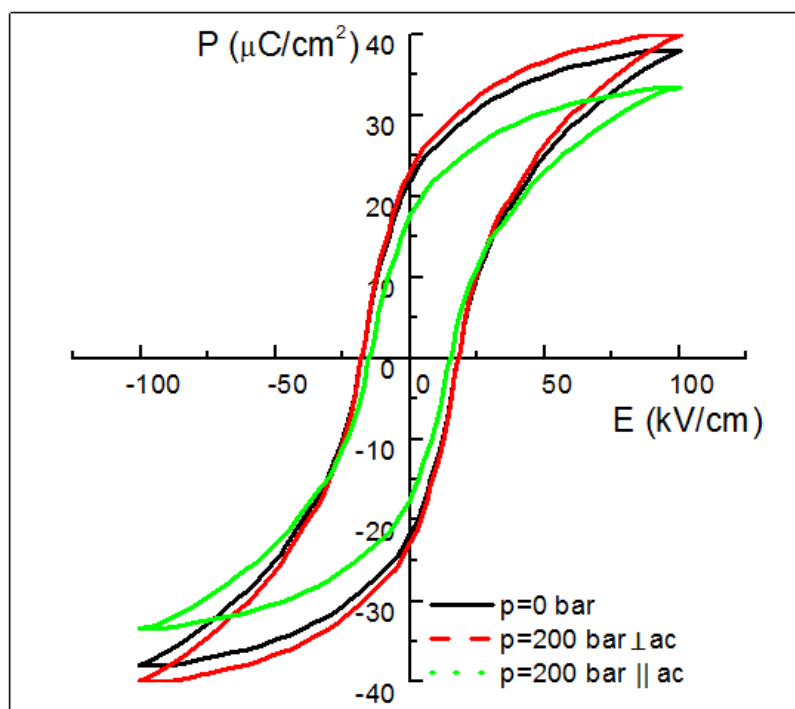
8.1.1. Wpływ strontu na zachowanie pętli histerezy w $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ oraz prazeodymu w $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$

Po wprowadzeniu do NBT jonów Sr pętla histerezy elektrycznej staje się „węższa” (pole koercji zmniejsza się znacznie) i „wyższa” (polaryzacja rośnie), rys. 28.1 oraz 28.2. Przyłożenie naprężenia mechanicznego do NBTS30 znacznie zmniejsza lub zwiększa wartość polaryzacji w zależności od jego kierunku (rys. 28.2). Naprężenie to powoduje zmniejszenie liczby nano-obszarów polarnych [1] zorientowanych w kierunku jego przyłożenia, czego konsekwencją jest zmniejszenie wartości polaryzacji [1]. Tym samym liczba nano-obszarów polarnych zorientowanych w kierunku prostopadłym rośnie, powodując wzrost wartości polaryzacji w tym kierunku [1].

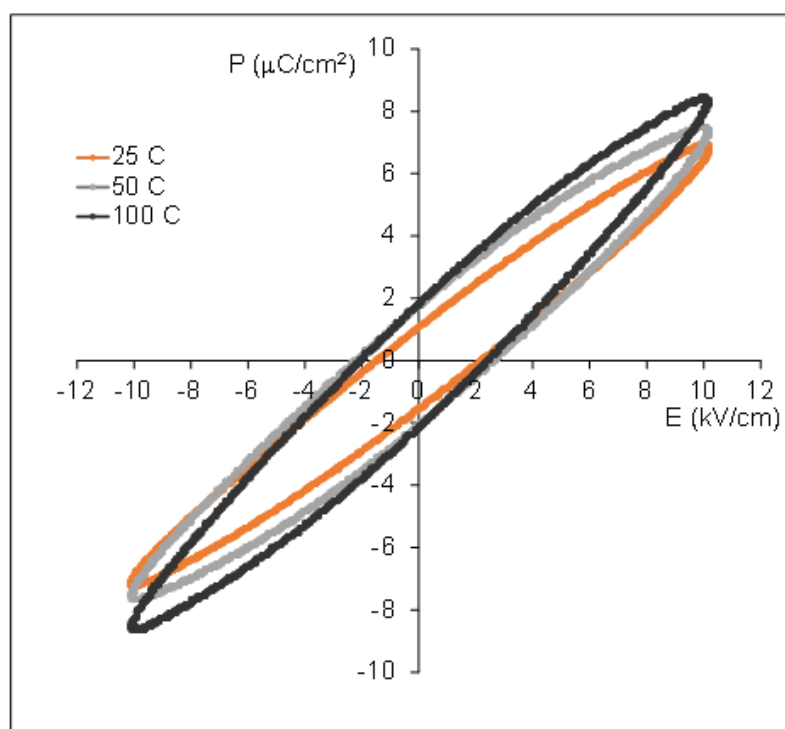


Rys. 28.1. Pętla histerezy NBT (temperatura pokojowa) [1].

Wprowadzenie do NBTS30 prazeodymu powoduje zmniejszenie zarówno pola koercji jak i polaryzacji (odpowiednio pętle stają się „węższe” oraz „niższe”) (rys. 28.3 oraz 28.4). Pętle te przyjmują postać zbliżoną dla pętli otrzymywanych dla materiałów wykazujących właściwości relaksorowe.



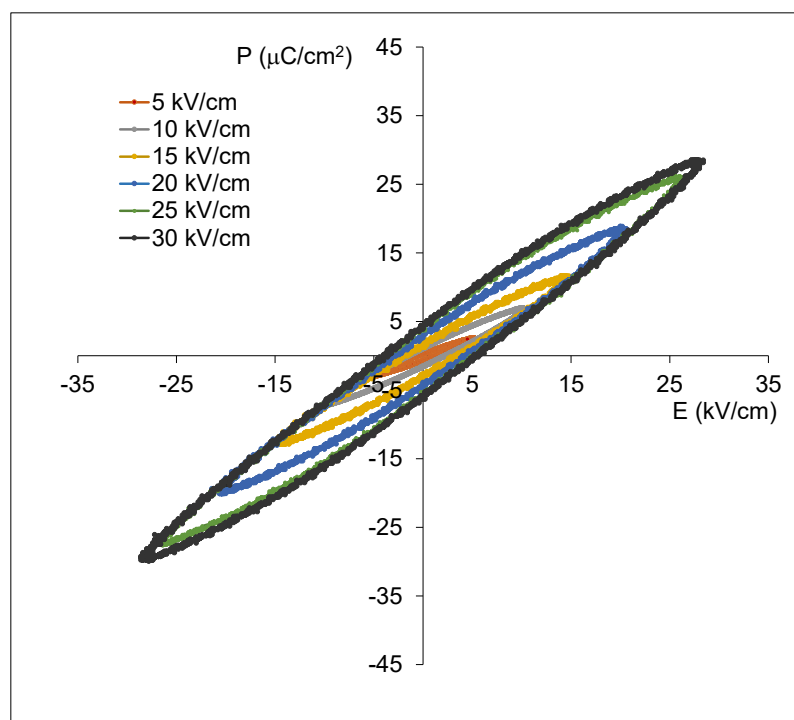
Rys. 28.2. Pętla histerezy NBTS30 przy różnych warunkach nacisku jednoosiowego (temperatura pokojowa) [2].



Rys. 28.3. Zależność $P(E)$ dla NBTS30P2 w funkcji temperatury przy częstotliwości 50Hz.

Zauważalna jest ewolucja pętli histerezy w zależności od temperatury (rys. 28.3). Chociaż trudno mówić nasyceniu tych pętli, to można zauważyć wzrost polaryzacji w miarę wzrostu temperatury. Efekt ten można wiązać ze zmniejszaniem się pola koercji w miarę wzrostu temperatury.

Można zauważyć, że ze wzrostem natężenia pola elektrycznego pętla histerezy ferroelektrycznej ulegają „wydłużeniu” (polaryzacja rośnie) (rys. 28.4).



Rys. 28.4. Zależność $P(E)$ dla NBTS30P2 w funkcji natężenia pola elektrycznego przy częstotliwości 50Hz.

- [1] J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczy, A.Pękała, K.Konieczny, M.Antonova, A.Sternberg, Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics. IOP Conf.Series: Mat.Sci.Eng., B49, 012038 (2013)
- [2] **G.Klimkowski**, J.Suchanicz, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczy, K.Konieczny, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, Uniaxial Pressure Effect on Dielectric Properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.3\text{SrTiO}_3$ Ceramics. Ferroelectrics, 464:1, 94-100, (2014)

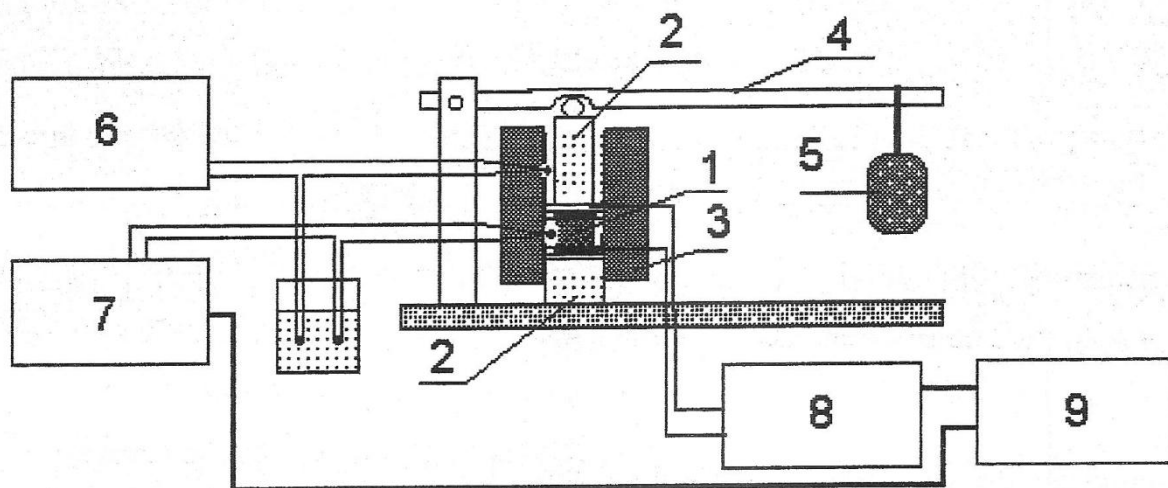
8.2. Wpływ ciśnienia jednoosiowego na właściwości dielektryczne badanych materiałów.

8.2.1. Wpływu ciśnienia jednoosiowego na przenikalność elektryczną.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat pojawiło się wiele prac, które opisywały wpływ ciśnienia hydrostatycznego na właściwości materiałów ceramicznych. Rozpatrywane były między innymi indukowane ciśnieniem zmiany parametrów elektromechanicznych [1]. Ciśnienie stało się bardzo istotnym narzędziem w badaniu przyczyn przejścia pomiędzy klasycznym stanem ferroelektrycznym, a stanem relaksorowym w materiałach o strukturze perowskitu [1]. W pewnym zakresie temperatur w materiałach należących do grupy ferroelektryków istnieje równowaga pomiędzy siłami krótko zasięgowymi, a kolumbowskimi siłami dalekiego zasięgu [1]. Ciśnienie podobnie jak pole elektryczne jest w stanie zakłócić taką równowagę, a może nawet doprowadzić do zaniku przejść ferroelektryk - relaksor przy pewnej krytycznej jego wartości [2]. Wyniki zawarte w pracy [2] świadczą o istnieniu silnej ciśnieniowej zależności promienia korelacji pomiędzy obszarami polarnymi. Wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego, promień ten zmniejsza się, zanikają oddziaływania daleko zasięgowe. Efekt ten można zaobserwować w materiałach o różnej strukturze krystalicznej, między innymi o strukturze perowskitu [1].

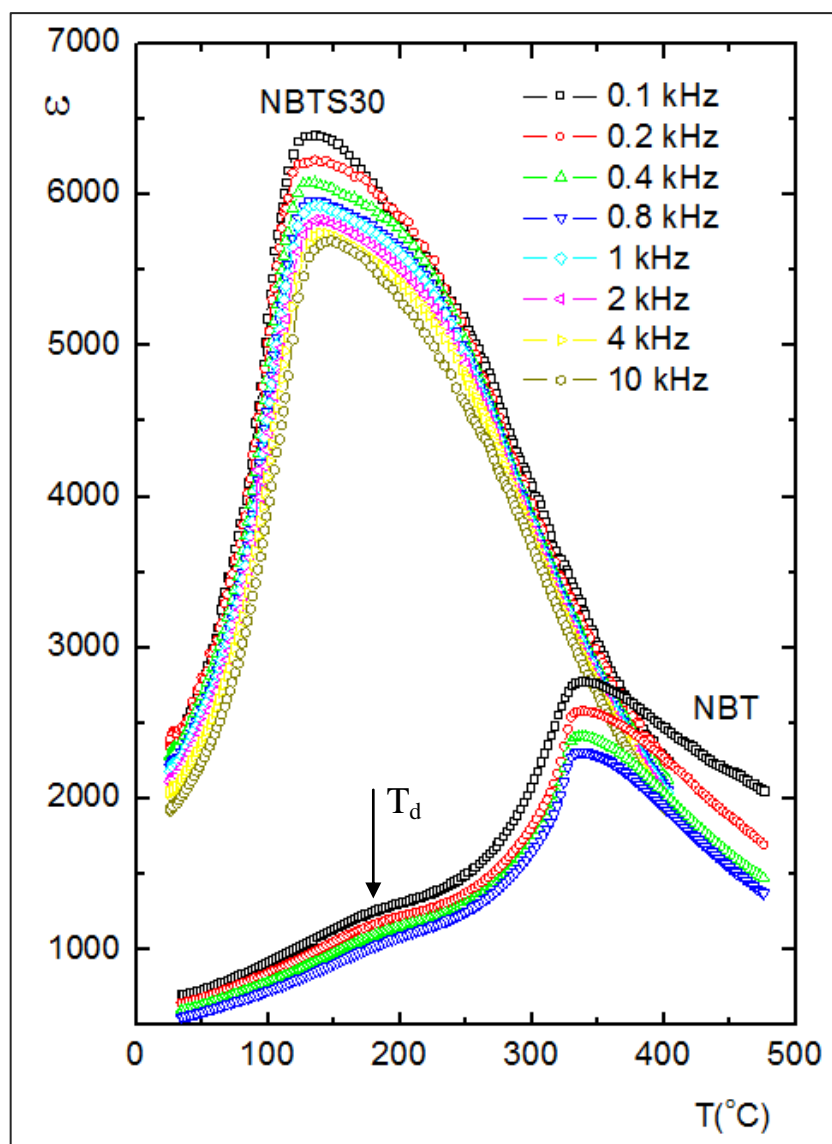
Próbka do pomiarów ciśnieniowej zależności parametrów dielektrycznych miała kształt prostopadłościanu, a dwie największe przeciwległe powierzchnie boczne próbki były pokryte elektrodami. Nacisk jednoosiowy był przykładany równolegle do pola pomiarowego. W dalszej części pracy będą zamiennie używane sformułowania „nacisk jednoosiowy” i „ciśnienie”.

Właściwości dielektryczne tak przygotowanej próbki zostały zmierzone przy pomocy skomputeryzowanego stanowiska pomiarowego (rys. 29.), który składał się między innymi z regulatora temperatury, miernika temperatury z czujnikiem PT, komputera sterującego i zbierającego dane pomiarowe, termostatu z badaną próbką (srebrne przewody przyklejone pastą srebrną do elektrod zapewniały kontakt elektryczny).



Rys. 29. Schemat stanowiska pomiarowego do badania wpływu ciśnienia jednoosiowego na przenikalność elektryczną ϵ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$: 1 – próbka, 2 – pręty ceramiczne, 3 – termostat, 4 – dźwignia, 5 – odważnik, 6 – termoregulator, 7 – woltomierz cyfrowy, 8 – mostek pomiarowy Gwinstek LCR-8110G, 9 – komputer IBM

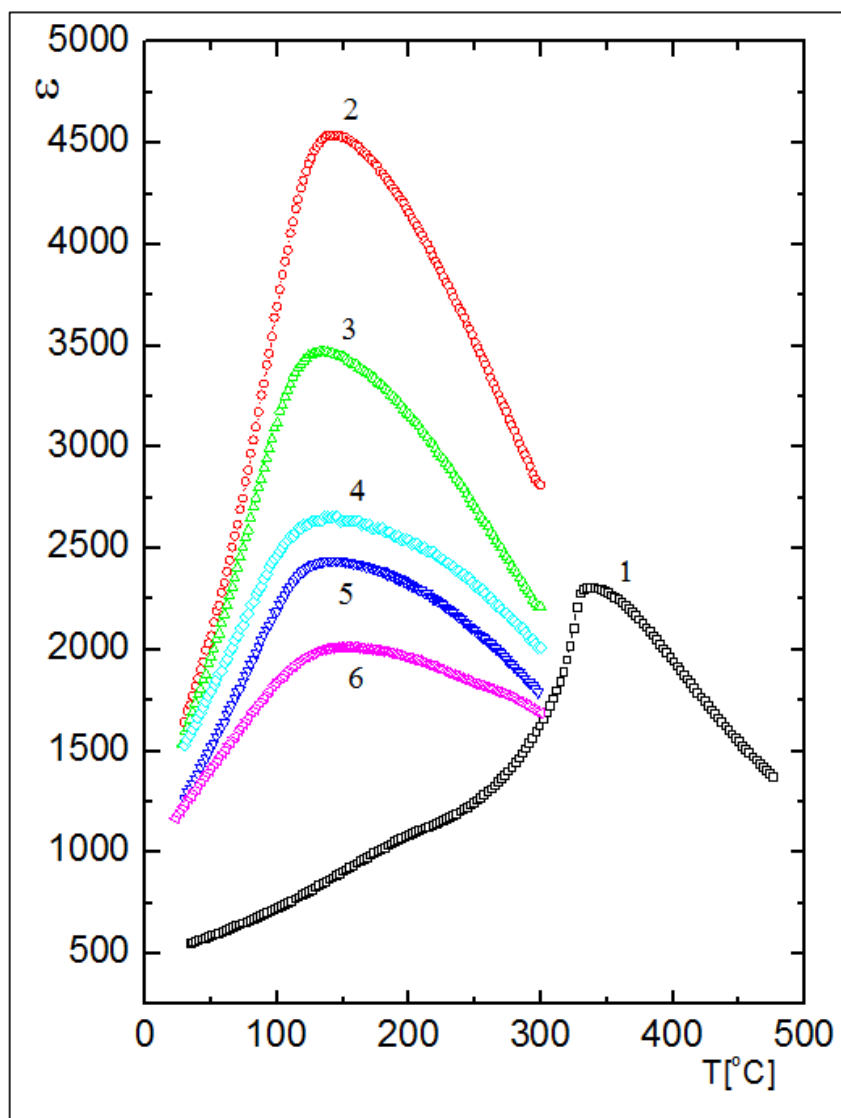
Rysunek 29.1. przedstawione temperaturowe/częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej dla NBT i NBTS30 przy ciśnieniu $p=0\text{bar}$.



Rys. 29.1. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBT i NBTS30 przy $p=0$ bar [3]. Strzałką zaznaczono lokalną anomalię (pik) przenikalności elektrycznej dla NBT.

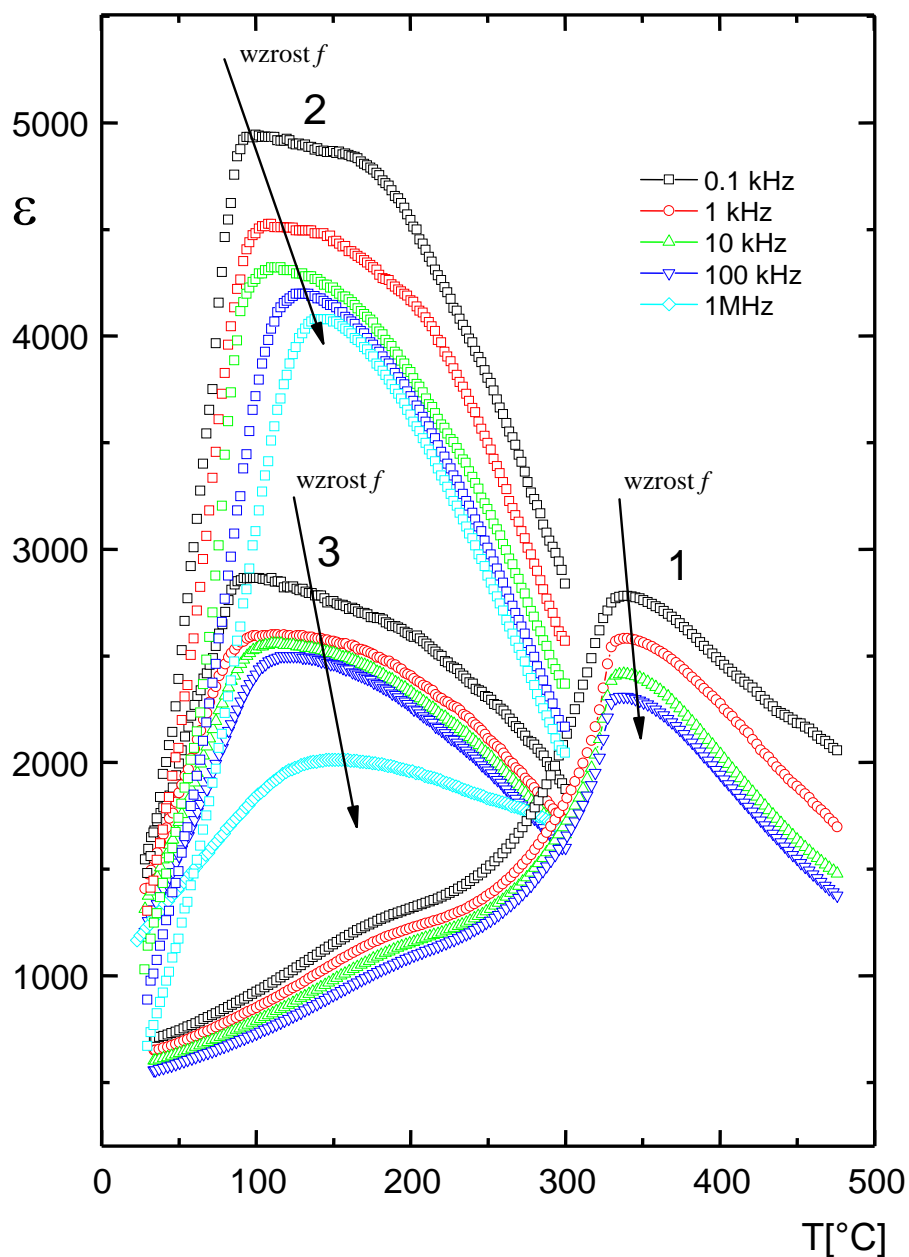
W przypadku czystego NBT, oprócz głównego maksimum przenikalności elektrycznej w okolicy temperatury $T_m=320^{\circ}\text{C}$ (593K) występuje lokalny rozmyty pik w okolicy temperatury $T_d=180^{\circ}\text{C}$ (453K). Pik ten związany jest z zanikiem właściwości ferroelektrycznych materiału i wykazuje słabe cechy relaksacyjne [4] (rys. 29.1). Analiza rysunku 29.1. prowadzi do wniosku, iż podstawienie w sieci czystego NBT jonów strontu powoduje znaczny wzrost wartości przenikalności elektrycznej ϵ oraz znaczne przesunięcie temperatury występowania maksimum przenikalności

elektrycznej w stronę temperatur niższych. W miejsce dwóch pików występuje jeden z wyraźnymi cechami relaksora ferroelektrycznego. Wraz ze wzrostem częstotliwości zmniejsza się maksymalna wartość przenikalności elektrycznej ε_m , jak również temperatura występowania tego maksimum T_m przesuwa się w stronę temperatur wyższych.



Rys. 29.2. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury w procesie chłodzenia ($f=1\text{MHz}$) dla: NBT - (1), NBTS30 - (2), NBTS30P1 - (3), NBTS30P1.5 - (4), NBTS30P2 - (5), NBTSP2.5 - (6) [5].

Domieszkowanie NBTS30 prazeodymem w ilości $x=0.01$, 0.015 , 0.02 oraz 0.025 powoduje zmniejszanie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej z równoczesnym „spłaszczeniem” piku i obniżaniem temperatury jego występowania (rys. 29.2). Najmocniejsze rozmycie piku $\epsilon(T)$ występuje dla próbki NBTS30P2.5.

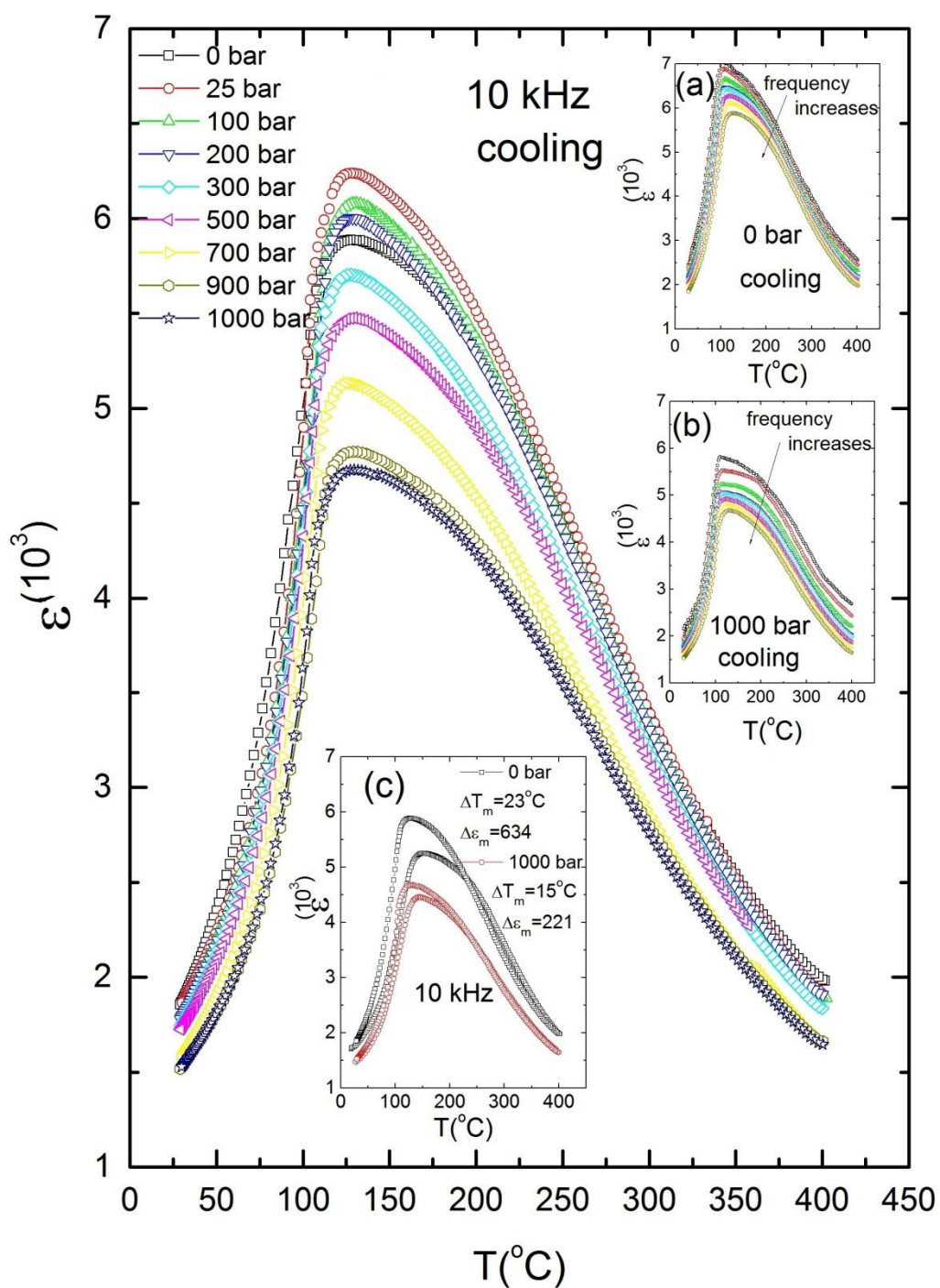


Rys. 29.3. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla: NBT - (1), NBTS30 - (2), NBTS30P2.5 - (3) [5].

Rysunek 29.3. pokazuje temperaturowe/częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej dla NBTS30P2.5, oraz celem porównania dla NBT i NBTS30 (zastosowano szerszy zakres częstotliwości niż na rysunku 29.1). Z rysunku tego widać, że wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego przenikalność elektryczna zmniejsza się, natomiast temperatura występowania jego maksimum T_m przesuwa się w stronę temperatur wyższych dla NBTS30 oraz NBTS30P2.5. Obserwowane efekty są charakterystyczne dla materiałów relaksorowych.

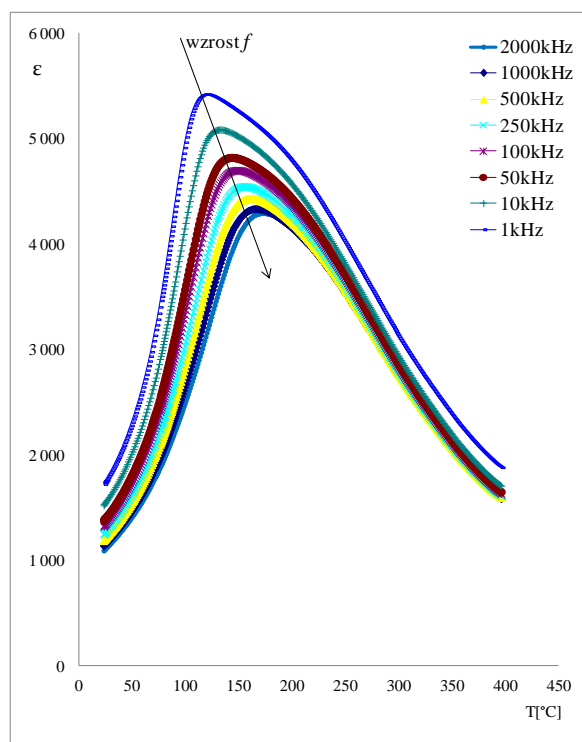
W NBT już w wysokich temperaturach występują obszary polarne, których rozmiary i promień korelacji rośnie w miarę obniżania temperatury i w efekcie stają się one zarodkami niskotemperaturowej fazy ferroelektrycznej [6]. Należało się spodziewać, że wprowadzenie dla NBT zarówno jonów Sr jak Pr, zwiększające nieporządek w podsieci A będzie sprzyjać pojawianiu się nowych obszarów polarnych, co spowoduje wydukowanie obserwowanych cech relaksorowych.

Rysunek 29.4 przedstawia zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla NBTS30 dla różnych wartości nacisku jednoosiowego w procesie chłodzenia.

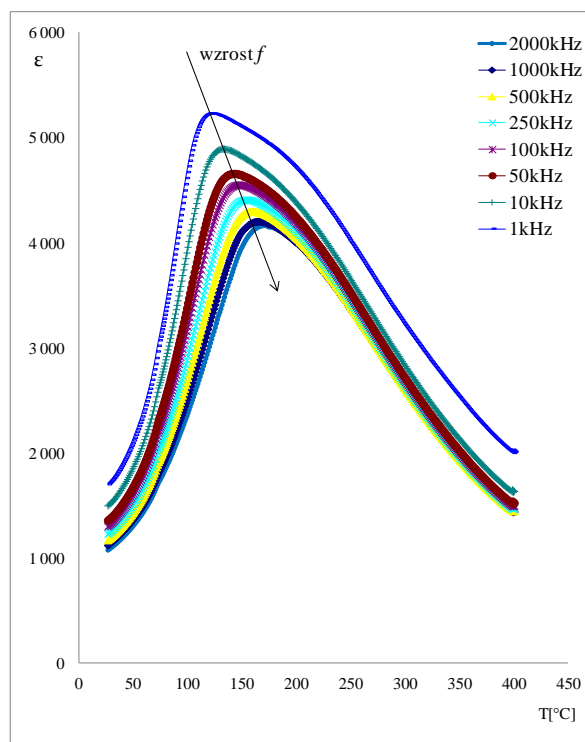


Rys. 29.4. Zależność przenikalności elektrycznej ϵ od temperatury/ciśnienia w procesie chłodzenia dla NBTS30 ($f=10$ kHz);
 wstawka *a* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność ϵ przy $p=0$ bar;
 wstawka *b* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność ϵ przy $p=1200$ bar;
 wstawka *c* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność ϵ w procesie grzania/chłodzenia przy $p=0$ oraz 1200 bar [3].

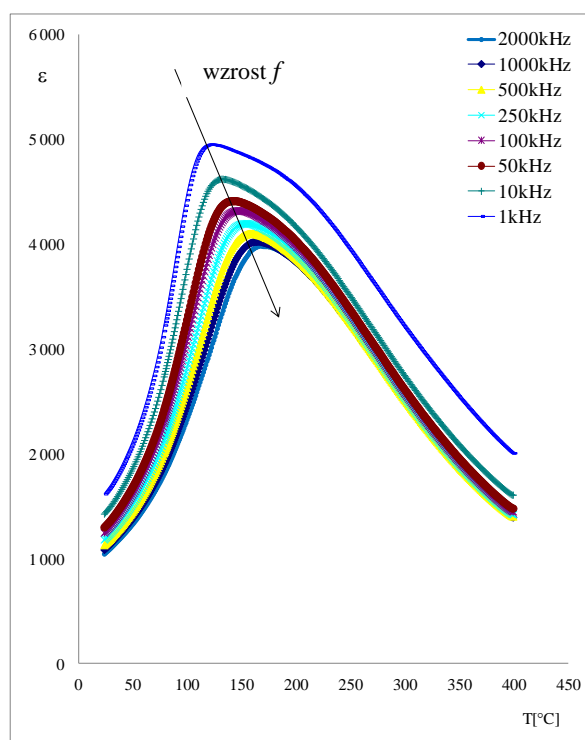
Przyłożone nacisk jednoosiowy znacznie modyfikuje przenikalność elektryczną NBTS30. Wraz ze wzrostem przyłożonego nacisku wartość maksymalna przenikalności elektrycznej ϵ_{max} początkowo wzrasta (do $p=200\text{bar}$), a następnie zmniejsza się (rezultaty te wyróżniają ciśnienie $p=200\text{bar}$ jako ciśnienie charakterystyczne). Natomiast temperatura T_m , przesuwają się w stronę temperatur wyższych. Ponadto wraz z rosnącą wartością przyłożonego ciśnienia jednoosiowego obszar występowania ϵ_{max} staje się bardziej rozmyty. Dyspersja częstotliwościowa w okolicy T_m (rys. 29.4. (a) i (b)) zmniejsza się, natomiast histereza temperaturowa ϵ zmniejsza się znacznie (rys. 29.4.(c)). Wzrost dyspersji częstotliwościowej w wysokotemperaturowym zakresie w miarę wzrostu ciśnienia należy wiązać z wpływem przewodnictwa elektrycznego. Charakter zmian temperaturowych/częstotliwościowych ϵ pod wpływem nacisku jednoosiowego jest podobny dla wszystkich badanych próbek. Dlatego, na rysunkach 29.5. - 29.14. została przedstawiona zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości dla NBTS30 oraz NBTS30P2.5, przy kilku wartościach nacisku jednoosiowego.



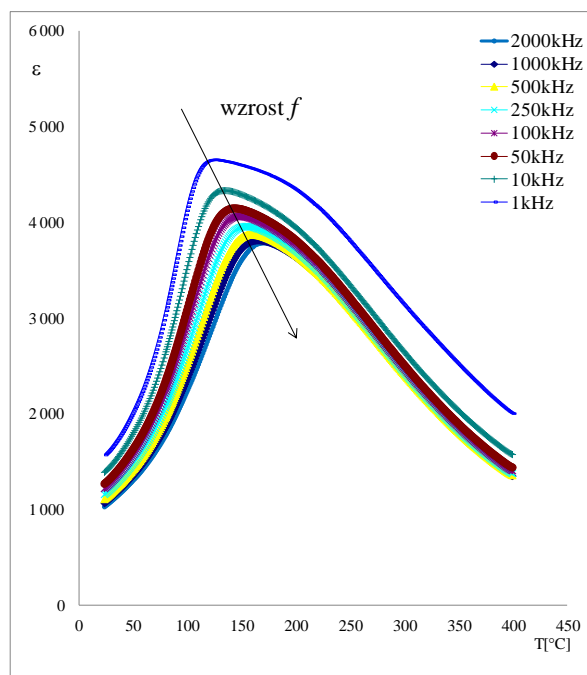
Rys. 29.5. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0\text{kbar}$.



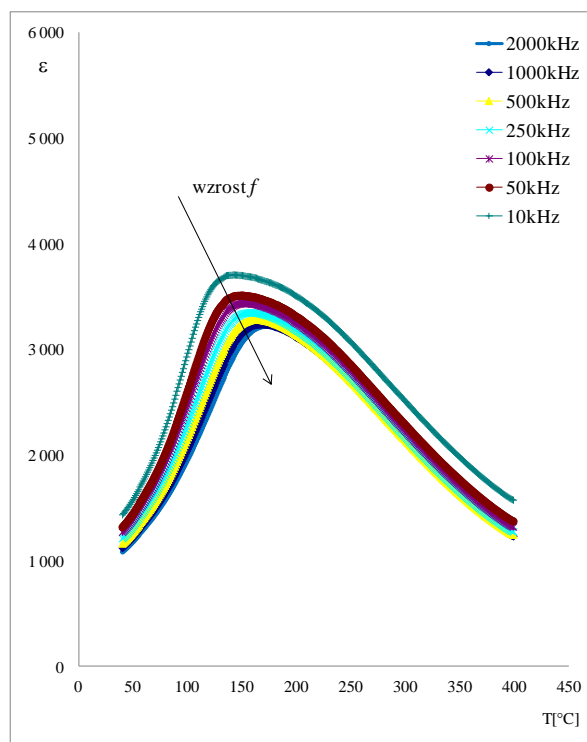
Rys. 29.6. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,1\text{kbar}$.



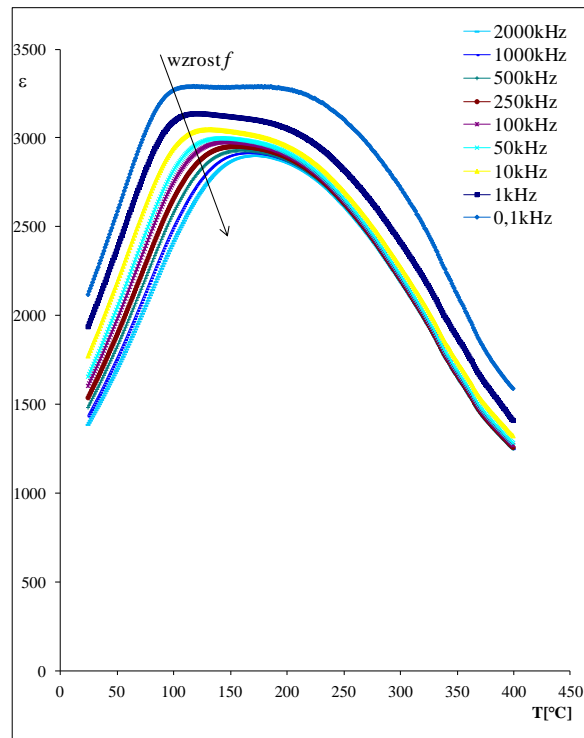
Rys. 29.7. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,3\text{kbar}$.



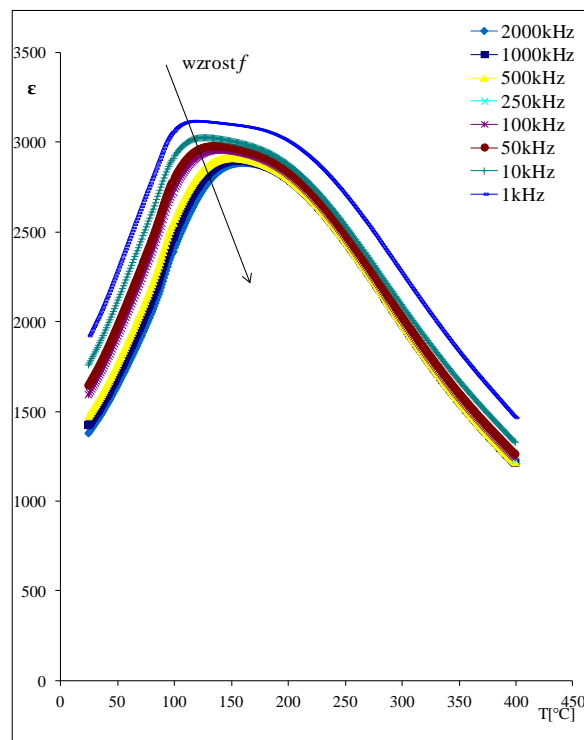
Rys. 29.8. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,5\text{kbar}$.



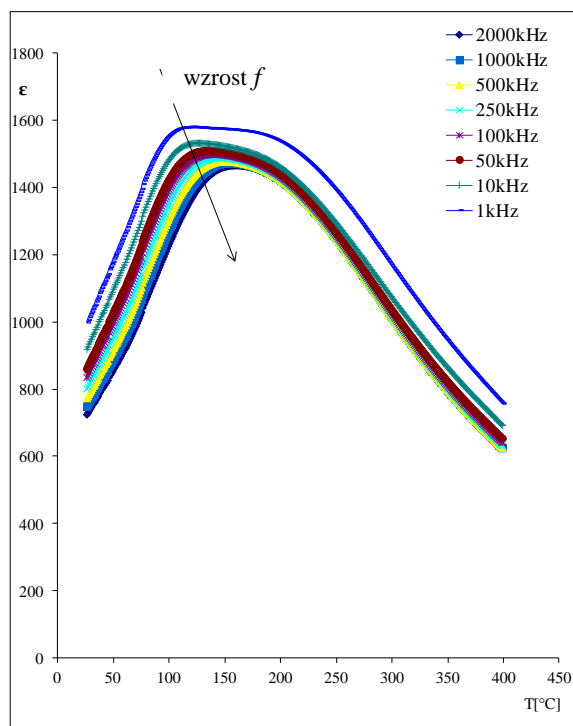
Rys. 29.9. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=1,5\text{kbar}$.



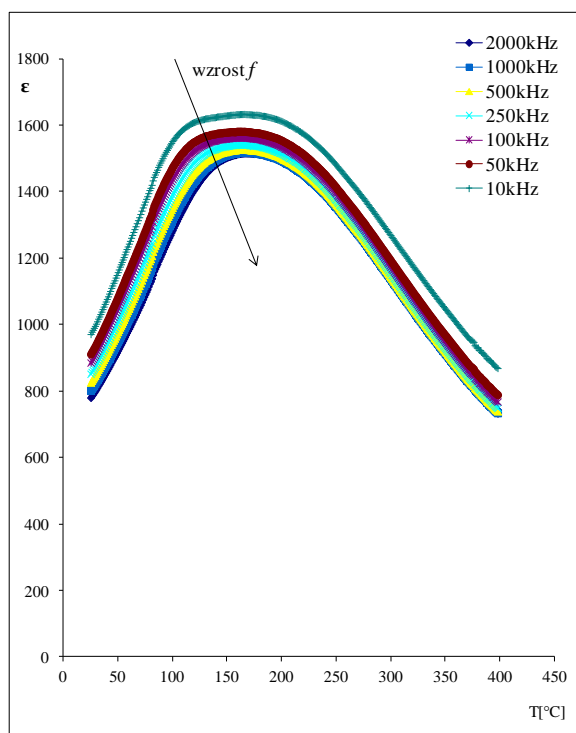
Rys. 29.10. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0\text{kbar}$.



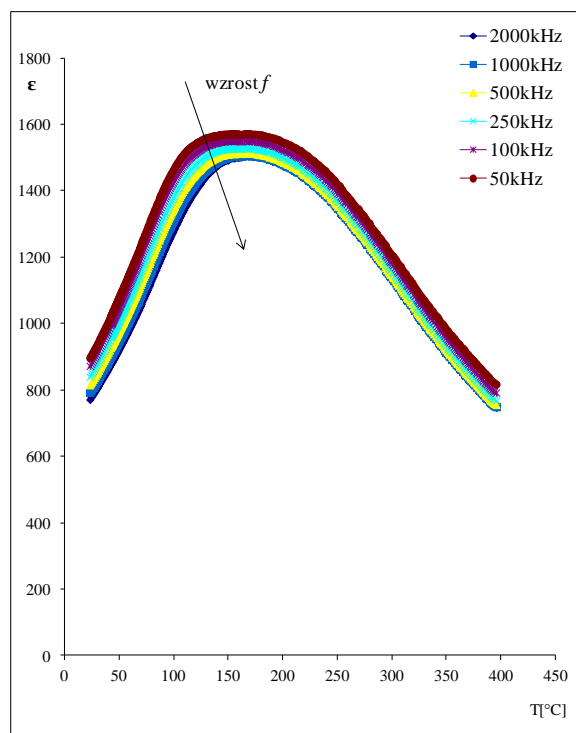
Rys. 29.11. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0.1\text{kbar}$.



Rys. 29.12. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0.3\text{kbar}$.



Rys. 29.13. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=1\text{kbar}$.



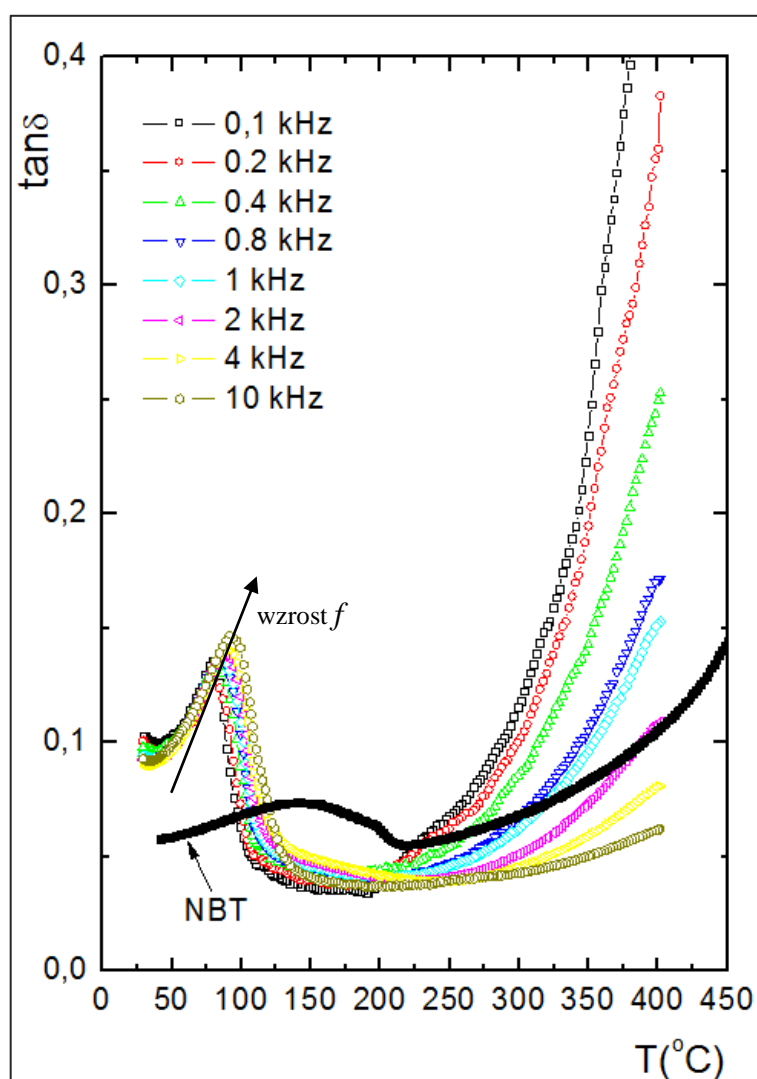
Rys. 29.14. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=1,5\text{kbar}$.

Ciśnienie powoduje zmniejszanie dyspersji częstotliwościowej w okolicy T_m dla obydwu próbek oraz zawężenie temperaturowego obszaru maksimum przenikalności elektrycznej dla NBTS30P2.5 (rys. 29.5 – 29.14). Ostatni efekt jest raczej nieoczekiwany, ponieważ przyłożone ciśnienie zwykle poszerza ten obszar. Efekt ten może być związany z łączeniem się dwóch przemian fazowych (widocznych w postaci dwóch anomalii na krzywej $\epsilon(T)$ przy $p=0\text{bar}$ na rysunku 29.10) w jedną pod wpływem nacisku jednoosiowego.

8.2.2. Wpływu nacisku jednoosiowego na tangens kąta strat elektrycznych.

Na rys. 30.1. przedstawiono temperaturowe/częstotliwościowe zależności tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ dla NBTS30, zmierzone w polu pomiarowym

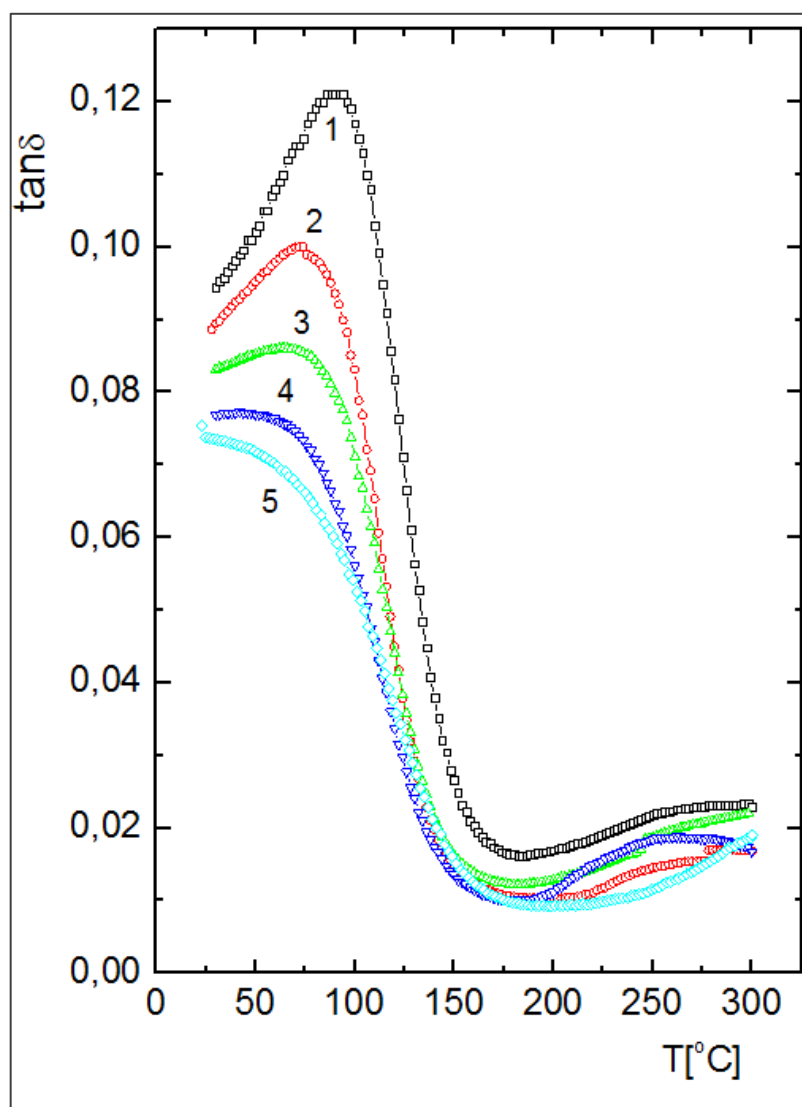
o częstotliwości z zakresu od 0.1kHz do 2000kHz, przy $p=0\text{bar}$. Celem porównania przedstawiono na nim również temperaturową zależność $\tan\delta$ dla NBT przy $f=10\text{kHz}$.



Rys. 30.1. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia przy zmiennej częstotliwości dla NBTS30 i stałej częstotliwości ($f=10\text{kHz}$) dla NBT ($p=0\text{bar}$) [3].

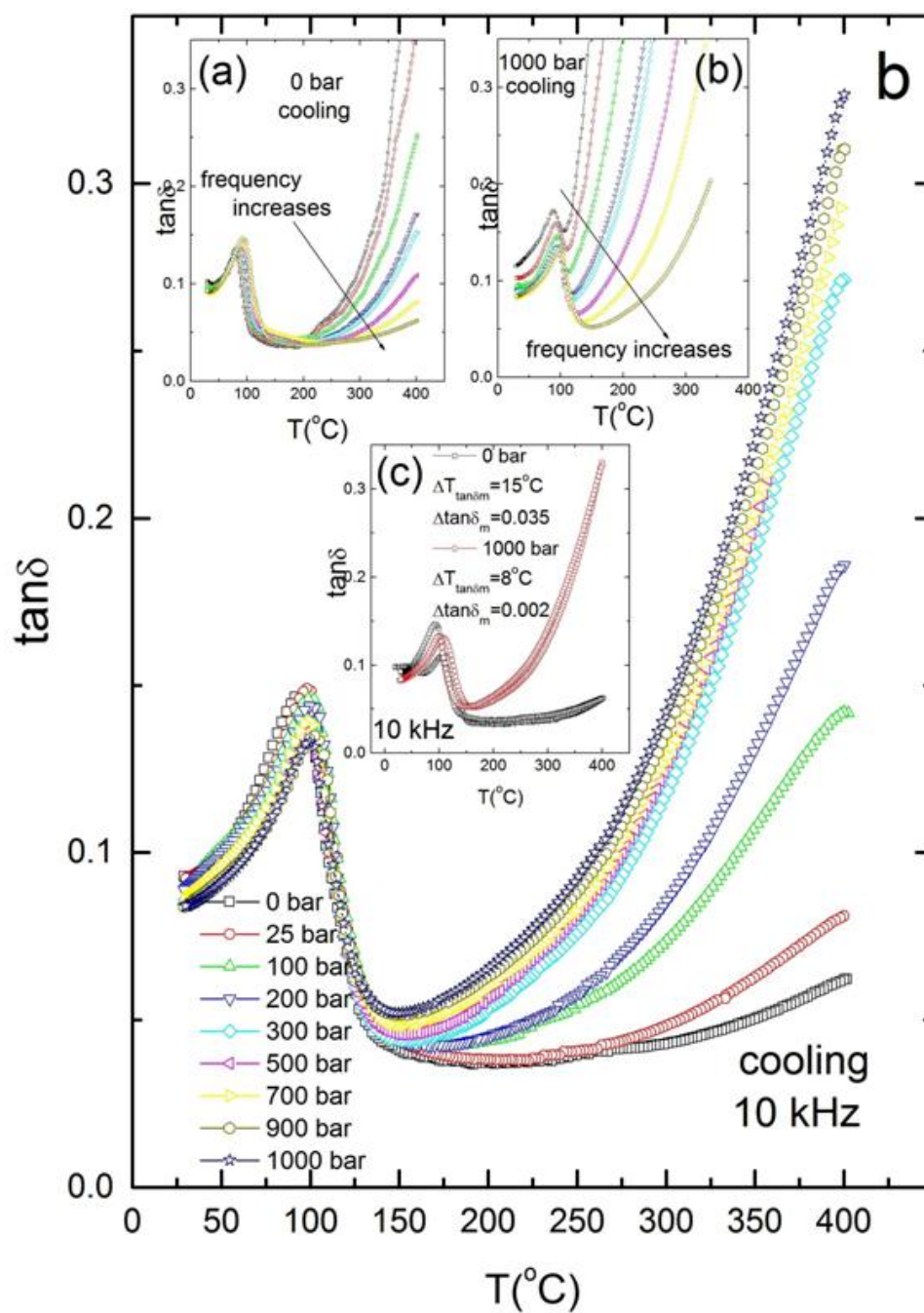
Wartość tangens kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ wzrasta po wprowadzeniu do sieci NBT jonów strontu (rys. 30.1). Przy czym temperatura występowania jego maksimum $T_{m\tan\delta}$ przesunęła się w stronę temperatur niższych. Zauważalny jest również wzrost wartości $\tan\delta$ w jego pikie i przesunięcie tego pik w stronę temperaturach

wyższych wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego. Takie zachowanie jest typowe dla materiałów wykazujących cechy relaksora ferroelektrycznego.



Rys. 30.2. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury w procesie grzania ($f=1\text{MHz}$) dla: NBTS30 - (1), NBTS30P1 - (2), NBTS30P1.5 - (3), NBTS30P2 - (4), NBTS30P2.5 - (5) [3].

Wraz ze wzrostem koncentracji prazeodymu wartość $\tan\delta$ zmniejsza się znacznie a temperatura $T_{\tan\delta}$ przesuwa się w stronę temperatur niższych (rys. 30.2). Tak znaczne obniżenie wartości kąta strat dielektrycznych jest bardzo istotne ze względu na możliwości aplikacyjne badanego materiału. Ponadto zauważalne jest spłaszczenie „piku” $\tan\delta$.



Rys. 30.3. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan\delta$ od temperatury/ciśnienia w procesie chłodzenia dla NBTS30 ($f = 10 \text{ kHz}$);

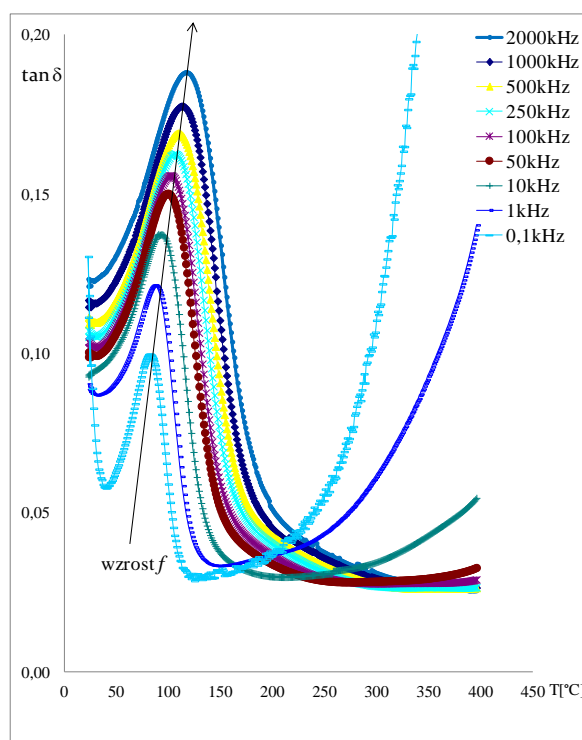
wstawka *a* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność $\tan\delta$ przy $p=0\text{bar}$;

wstawka *b* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność $\tan\delta$ przy $p=1000\text{bar}$;

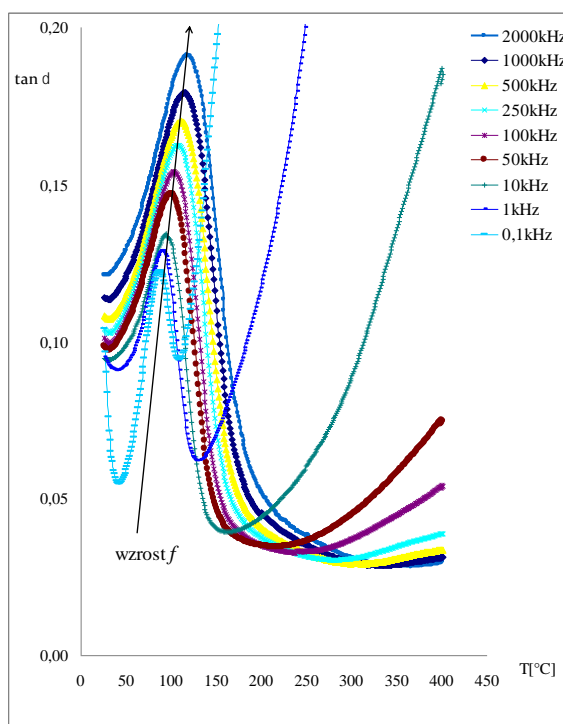
wstawka *c* - temperaturowa/częstotliwościowa zależność $\tan\delta$ w procesie grzania/chłodzenia przy $p=0$ oraz 1000bar [3].

W miarę wzrostu nacisku jednoosiowego maksimum tangensa kąta strat dielektrycznych NBTS30 zmniejsza się i staje się bardziej „rozmyte”, a temperatura jego występowania $T_{tan\delta}$ przesuwa się w stronę temperatur wyższych (rys. 30.3). Ponadto do wartości ciśnienia około 200bar wartość $\tan\delta$ rośnie, a następnie zmniejsza się. Takie zachowanie potwierdza występowanie ciśnienia progowego $p_{prog}=200\text{bar}$ zasugerowanego w badaniach ciśnieniowych przenikalności elektrycznej (rozdział 8.2.1). Zwiększające się ciśnienie powoduje podobnie jak w przypadku przenikalności elektrycznej zmniejszanie dyspersji częstotliwościowej, co jest widoczne na rysunkach 30.3(a) i 30.3(b) oraz zmniejszenie histerezy termicznej (rys. 30.3(c)).

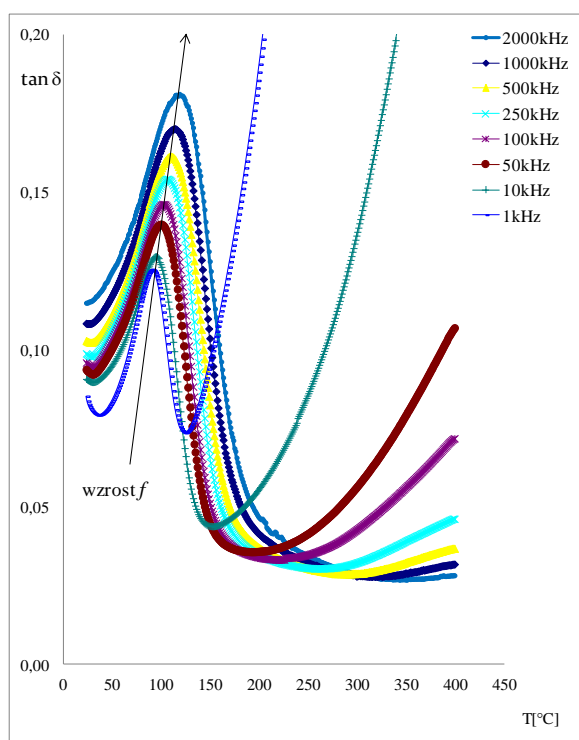
Charakter zmian temperaturowych/częstotliwościowych $\tan\delta$ pod wpływem nacisku jednoosiowego jest podobny dla wszystkich badanych próbek. Dlatego, na rysunkach 30.4 - 30.15 zostały przedstawione przykładowe zależności $\tan\delta$ od temperatury/częstotliwości dla kilku wartości nacisku jednoosiowego dla NBTS30 oraz NBTS30P2.5.



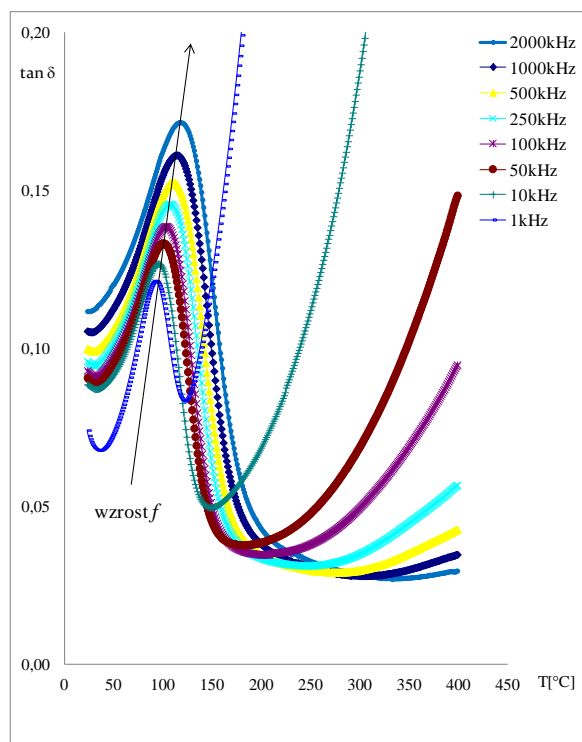
Rys. 30.4. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0\text{kbar}$.



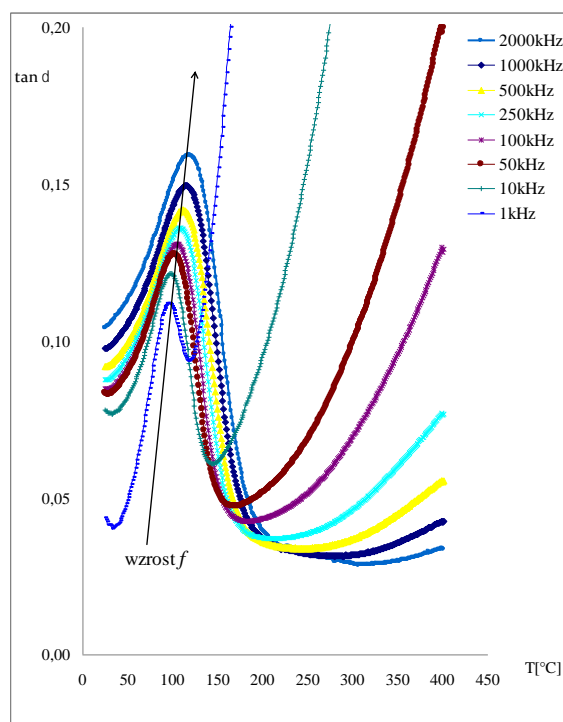
Rys. 30.5. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,1\text{kbar}$.



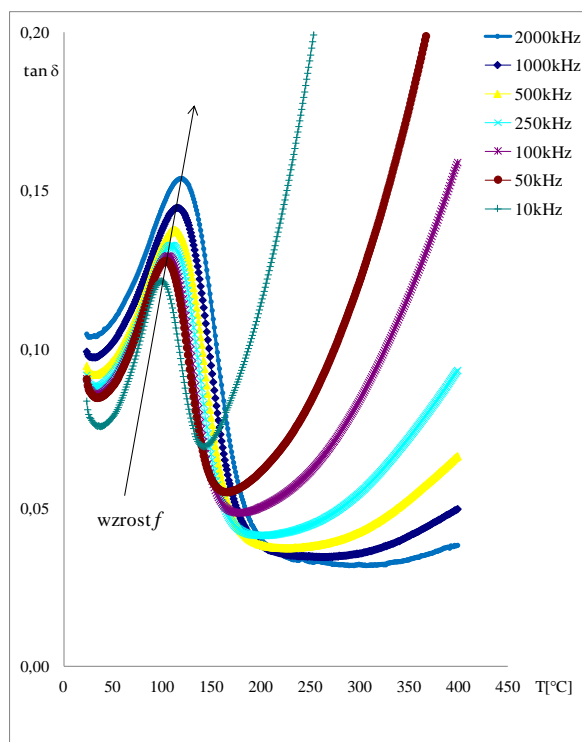
Rys. 30.6. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,3\text{kbar}$.



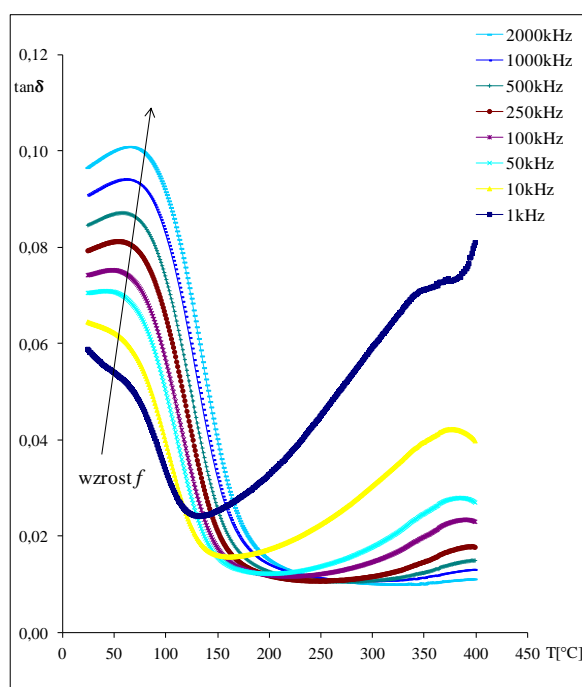
Rys. 30.7. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=0,5\text{kbar}$.



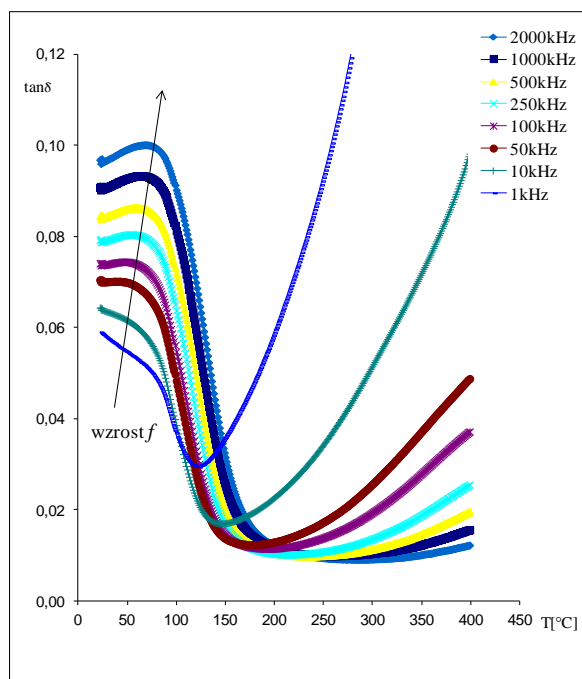
Rys. 30.8. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=1\text{kbar}$.



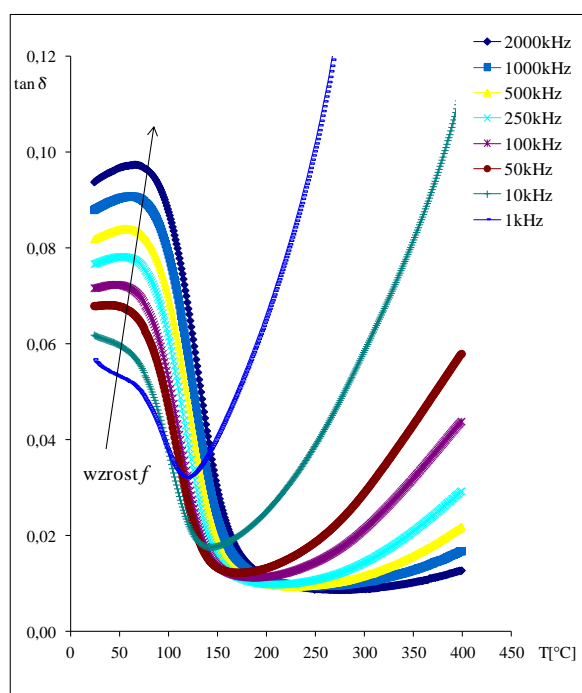
Rys. 30.9. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30, $p=1,5\text{kbar}$.



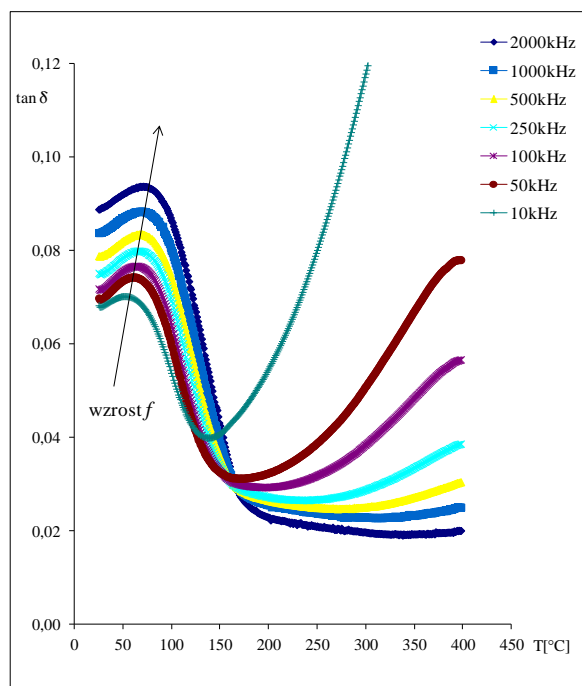
Rys. 30.10. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0\text{kbar}$.



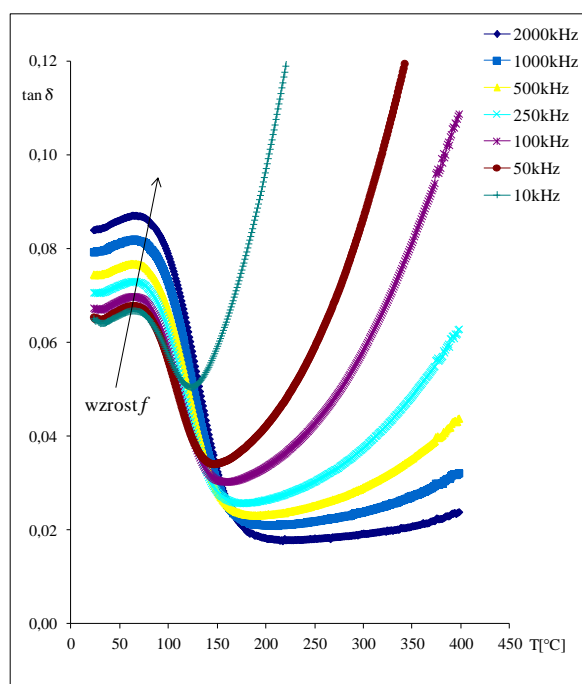
Rys. 30.11. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0,1\text{kbar}$.



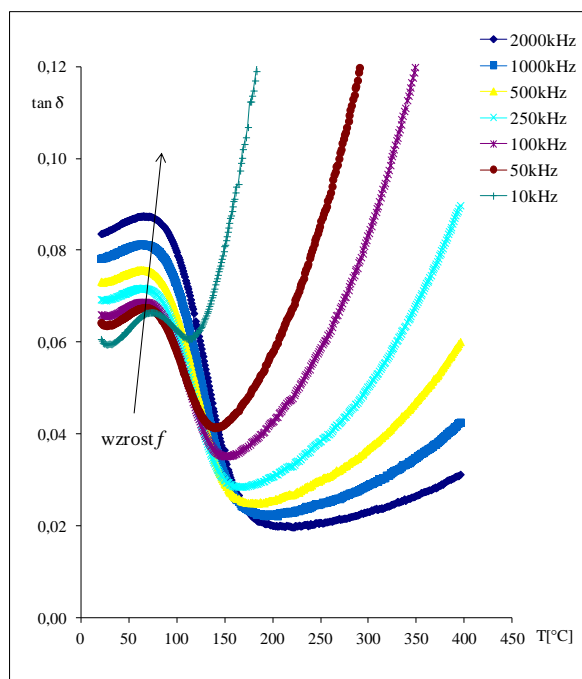
Rys. 30.12. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=0,3\text{kbar}$.



Rys. 30.13. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTs30P2.5, $p=0,5\text{kbar}$.



Rys. 30.14. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTs30P2.5, $p=1\text{kbar}$.



Rys. 30.15. Zależność tangensa kąta strat dielektrycznych od temperatury/częstotliwości w procesie chłodzenia dla NBTS30P2.5, $p=1,5$ kbar.

Wyniki pomiarów przedstawione na rysunkach (30.4-30.15) wskazują na zmniejszanie dyspersji częstotliwościowej w okolicy $T_{tan\delta}$ w miarę wzrostu nacisku jednoosiowego.

Jak wspomniano wcześniej, charakter zmian przenikalności dielektrycznej ϵ oraz kąta tangensa strat dielektrycznych $\tan\delta$ poniżej ciśnienia progowego $p_{prog}=200$ bar jest różny w porównaniu z obserwowanym powyżej tego ciśnienia. Efekt taki można interpretować istnieniem w materiale ciśnienia progowego p_{prog} , które musi być zniwelowane przyłożeniem zewnętrznego ciśnienia o wartości większej niż to ciśnienie. Istnienie ciśnienia progowego zostało przewidziane teoretycznie [7, 8], oraz potwierdzone eksperymentalnie w badaniach ciśnieniowych wielu ferroelektryków m.in. $BaBi_2Nb_2O_9$, $BaTiO_3$ [10], $Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3+0.5\text{mol\%}MnO_2$ [11] i innych. Tego rodzaju ciśnienie (naprężenie) pojawia się często na granicach międzyfazowych lub lokalnych niedoskonałościach struktury takich jak np. dyslokacje i jest wynikiem ruchu swobodnych nośników ładunku i reorientacji defektów dipolowych w procesie starzenia materiału [7, 8]. Wymienione nośniki ładunku oraz defekty dipolowe gromadząc się na granicach międzyfazowych oraz niedoskonałościach struktury krystalicznej generują wspomniane naprężenia. Zmiany

właściwości badanych materiałów pod wpływem ciśnienia jednoosiowego mogą wynikać ze zmian odległości pomiędzy jonami w strukturze krystalicznej jak również w wyniku powstawania lub zanikania defektów struktury [12]. W ferroelektrykach orientację domen czy też obszarów polarnych można zmieniać zarówno przyłożeniem pola elektrycznego o odpowiedniej wartości jak również ciśnienia jednoosiowego. Jak już wspomniano, w badanych materiałach ciśnienie jednoosiowe powoduje redukcję obszarów polarnych zorientowanych zgodnie z kierunkiem przyłożonego ciśnienia. Efekt ten będzie wnosił wkład w procesy obniżania wartości przenikalności elektrycznej w okolicy T_m oraz zmniejszania dyspersji częstotliwościowej.

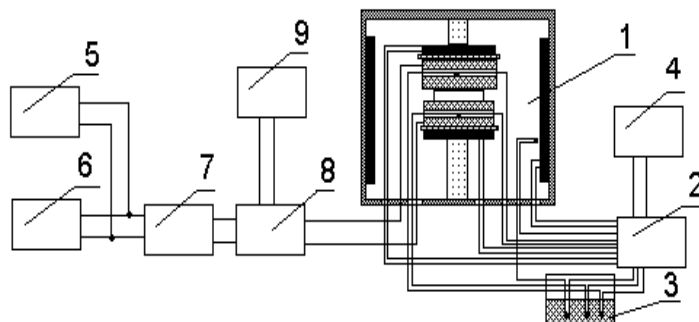
Właściwości $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ różnią się od właściwości SrTiO_3 z powodu kowalencyjnej natury wiązania Bi – O, podczas gdy wiązanie Sr – O jest raczej jonowe. Dlatego należy się spodziewać, że wiązanie Sr – O będzie indukować dodatkową składową polaryzacji, która spowoduje obserwowane przesunięcie temperatury przemiany ferroelektrycznej (T_d) w kierunku niższych temperatur. Ponadto wprowadzenie do NBT jonów Sr o promieniu jonowym innym niż promień jonowy (Na, Bi) wprowadzi lokalne zniekształcenie sieci oraz naprężenia, które między innymi będą powodować relaksację polaryzacji, w szczególności w okolicy temperatury przemiany fazowej. Relaksacja ta będzie prowadzić do obserwowanego rozmycia zależności $\epsilon(T)$. Podobnych efektów należało się spodziewać po wprowadzeniu do NBTS30 jonów Pr.

- [1] R.K. Grubbs, E.L. Venturini, G.A. Samara, Y. Wang, N. Setler, Dielectric properties of Zr-modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic: Influence of pressure, biasing electric field, and *B* -site cationic order. *Jurnal of Applied Physics*, 100, 114505 (2006)
- [2] G.A. Samara, E.L. Venturini, L.A. Boatner, Dielectric properties and phase transitions of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Effects of pressure and temperature. *Jurnal of Applied Physics*. 100, 074112 (2006)
- [3] **G.Klimkowski**, J.Suchanicz, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczy, K.Konieczny, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, Uniaxial Pressure Effect on

- Dielectric Properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.3\text{SrTiO}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*, 464, 94-100 (2014)
- [4] J.Suchanicz, U.Lewczuk, K.Konieczny, E.M.Dutkiewicz, Effect of Ba addition on the structural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Science – Poland*, 33, 414 (2015)
- [5] J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, SrTiO_3 and Pr Effects on Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramic. *Ferroelectrics*, 485, 136-142 (2015)
- [6] S.B.Vakhrushev, V.A.Isupov, B.E.Kvyatkovsky, N.M.Okuneva, I.P.Pronin, G.A.Smolensky, P.P.Syrnikov, Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate. *Ferroelectrics*, 63, 153 (1985)
- [7] D.C.Lupascu, Y.A.Genenko, N.Blake, Aging in ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 224-229 (2006)
- [8] Y.A. Genenko, D.C. Lupascu, Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics. *Phys. Rev. B.*, 75, 18107-184107 (2007)
- [9] M.Adamczyk-Habrajska, Synteza i badanie właściwości ceramiki $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Uniwersytet Śląski (2012)
- [10] J.Suchanicz, D.Sitko, Uniaxial stress dependence of the dielectric properties of barium titanate single crystals. *Phase Transitions* (2015) <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2015.1124272>
- [11] I.Faszczyk, J.Suchanicz, T.V.Kruzina, T.Maslanka, M.Ingwer -Zabowska, W.Piekarczyk, B.Handke, P.Jelen, M.Sokolowski, The uniaxial pressure dependence of dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 + 0.5\%\text{MnO}_2$ ceramics. *Ferroelectrics*, 464, 101-106 (2014)
- [12] J. Suchanicz, N.-T. Kim-Ngan, K. Konieczny, I. Jankowska-Sumara, and A. G. Balogh, Soft and hybrid-doped $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics under stress, electric field, and temperature loading. *J Appl Phys.* 109, 104105-1-6 (2011)

8.3. Przewodnictwo elektryczne stałe i zmiennoprądowe.

Badania przewodnictwa elektrycznego stałego i zmiennoprądowego przeprowadzono zgodnie z metodyką przedstawioną w pracy [1]. Próbki przygotowano poprzez nałożenie elektrod z pasty srebrnej. Zastosowanie tego typu kontaktów nie prowadzi do powstawania bariery potencjałów na styku elektroda - badany materiał [2].



Rys. 31. Schemat układu pomiarowego do badania zmian temperaturowych przewodnictwa elektrycznego: 1 - termostat z badaną próbką, 2 - termoregulator, 3 - termostat, 4 i 6 - woltomierze cyfrowe, 5 - zasilacz stabilizowany, 7 - multiwibrator z przełącznikami, 8 - przetwornik prąd - napięcie, 9 - rejestrator $X - t$.

Przewodnictwo elektryczne zmiennoprądowe σ mierzono przy pomocy miernika impedancji Agilent 4284A w zakresie częstotliwości pola pomiarowego 20 Hz - 1 MHz w procesie grzania i chłodzenia w zakresie temperatur 20°C - 500°C.

Przewodnictwo elektryczne zmiennoprądowe $\sigma(\omega, t)$ próbki obliczano ze wzoru:

$$\sigma(\omega, T) = G(\omega, T) \frac{d}{S} \quad (63)$$

gdzie:

$G(\omega, T)$ - konduktancja w temperaturze T dla częstotliwości pola pomiarowego ω ,

d - grubość próbki,

S - pole powierzchni próbki.

Niezależnie od mechanizmu przewodnictwa, do przeskoku elektronu z jednego stanu do drugiego potrzebne jest dostarczenie pewnej energii. Znanych jest wiele mechanizmów aktywacji, z których najprostszym jest aktywacja termiczna.

Podstawowa zależność między przewodnością, a energią aktywacji wyrażana jest przez relację Arrheniusa:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (64)$$

gdzie: σ_0 - elektryczna przewodność właściwa gdy $T \rightarrow \infty$,

T - temperatura w skali bezwzględnej,

E_a - energia aktywacji,

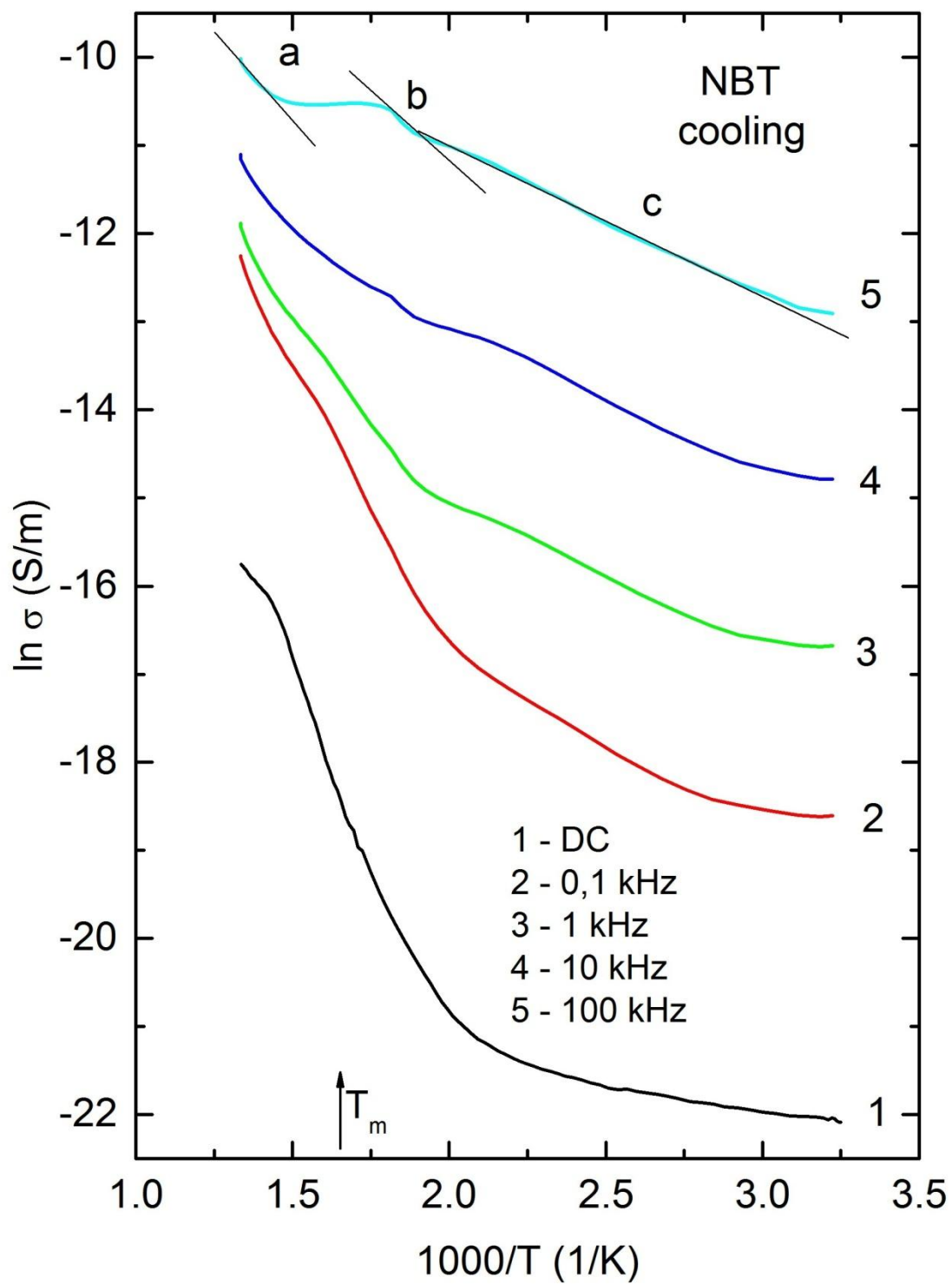
$k = 8.617343 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$.

Przeprowadzając proste przekształcenia matematyczne można wyznaczyć wartości energii aktywacji:

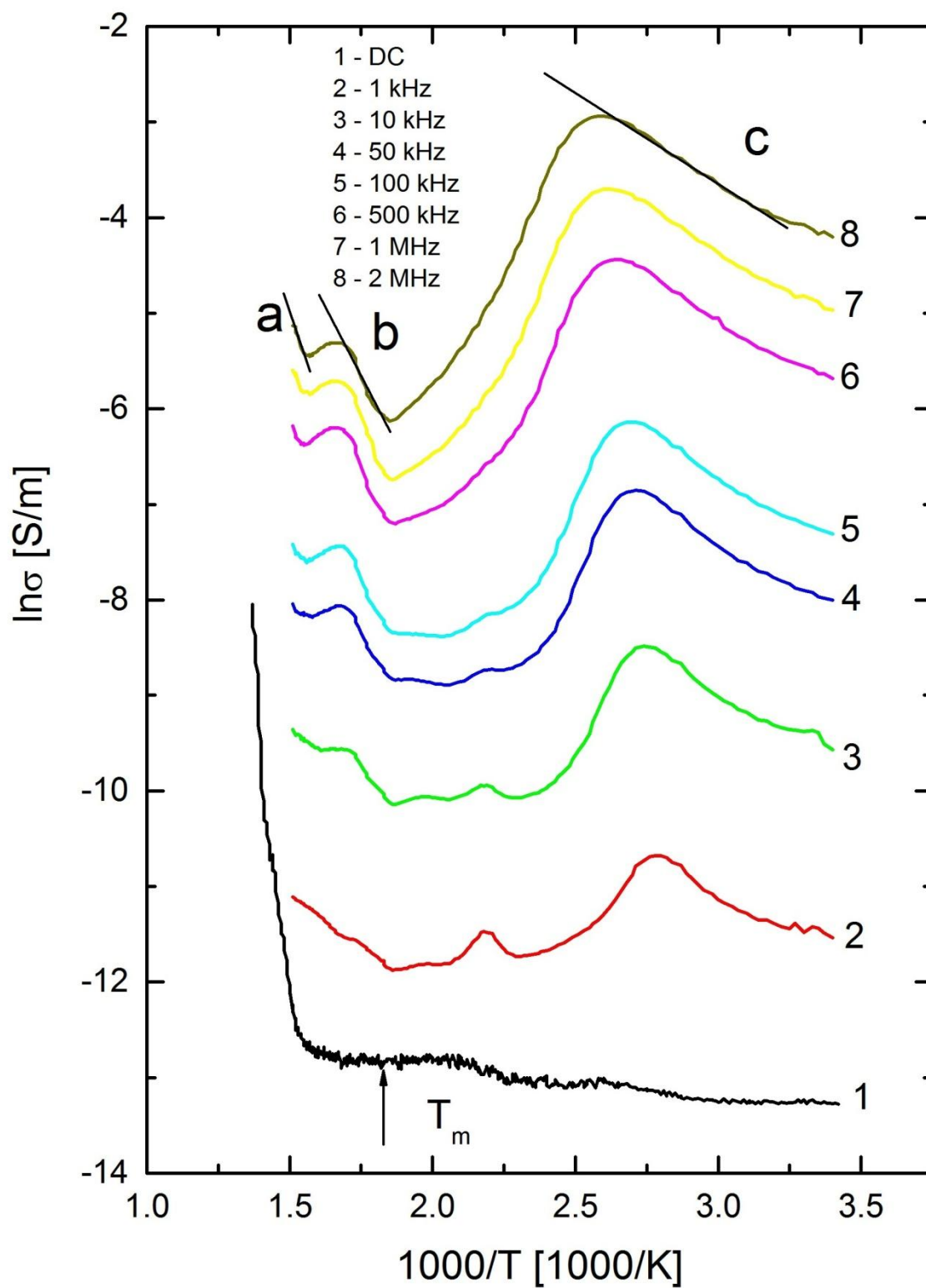
$$\ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (65)$$

gdzie: E_a – energia aktywacji [3].

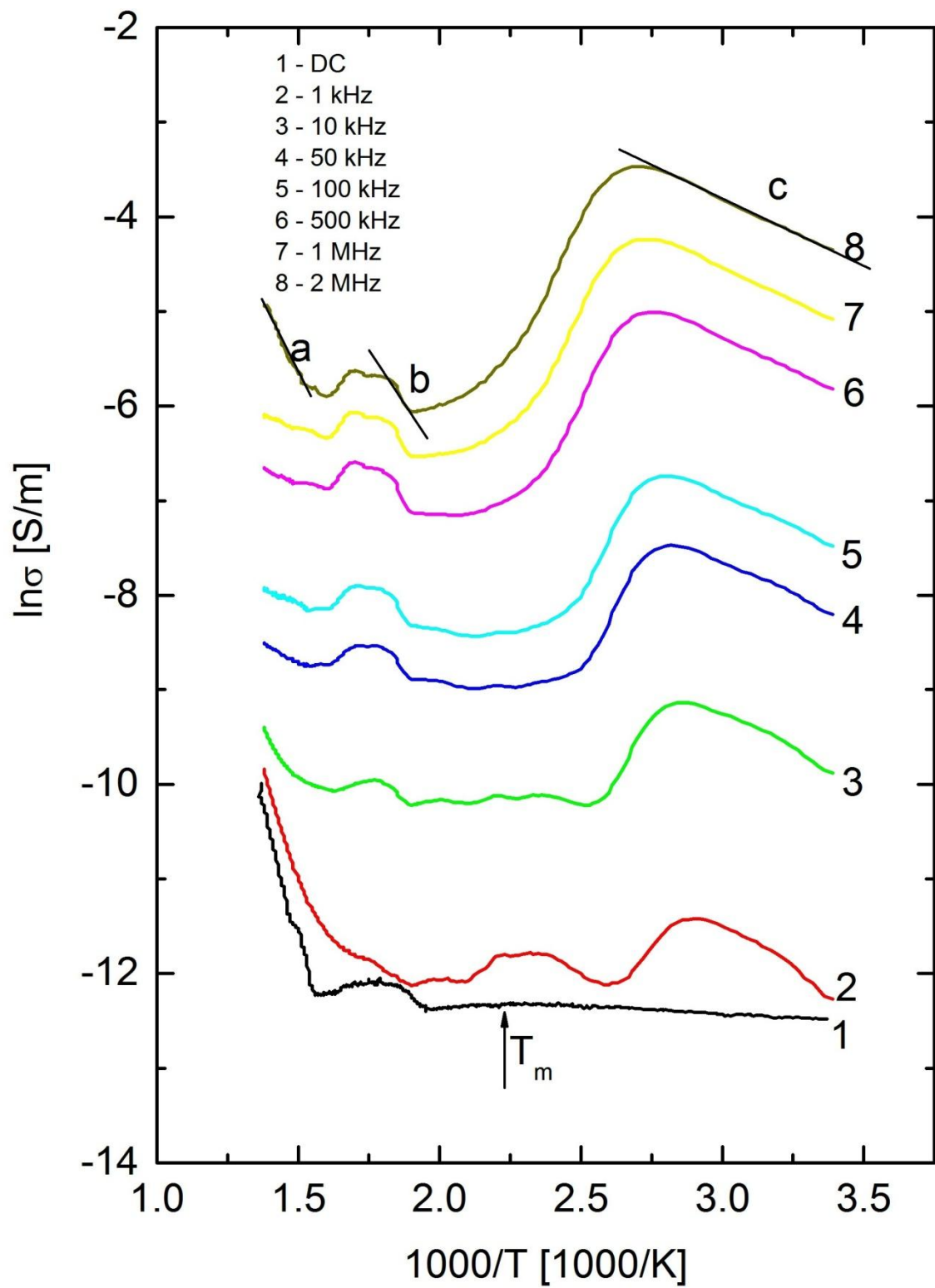
Analizując przebiegi przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego w funkcji odwrotności temperatury $\ln \sigma \left[\frac{1000}{T} \right]$ dla danych częstotliwości pola pomiarowego wyodrębnione zostały określone zakresy temperatur (prostoliniowe odcinki), dla których została wyznaczona energia aktywacji. Zmiany kątów nachylenia tych odcinków w różnych zakresach temperatur świadczą o zmianie energii aktywacji. Sposób wyznaczania tych odcinków przedstawiono dla jednej częstotliwości na rysunkach 31.1 – 31.6. Wyznaczone wartości energii aktywacji zawiera tabela 3.



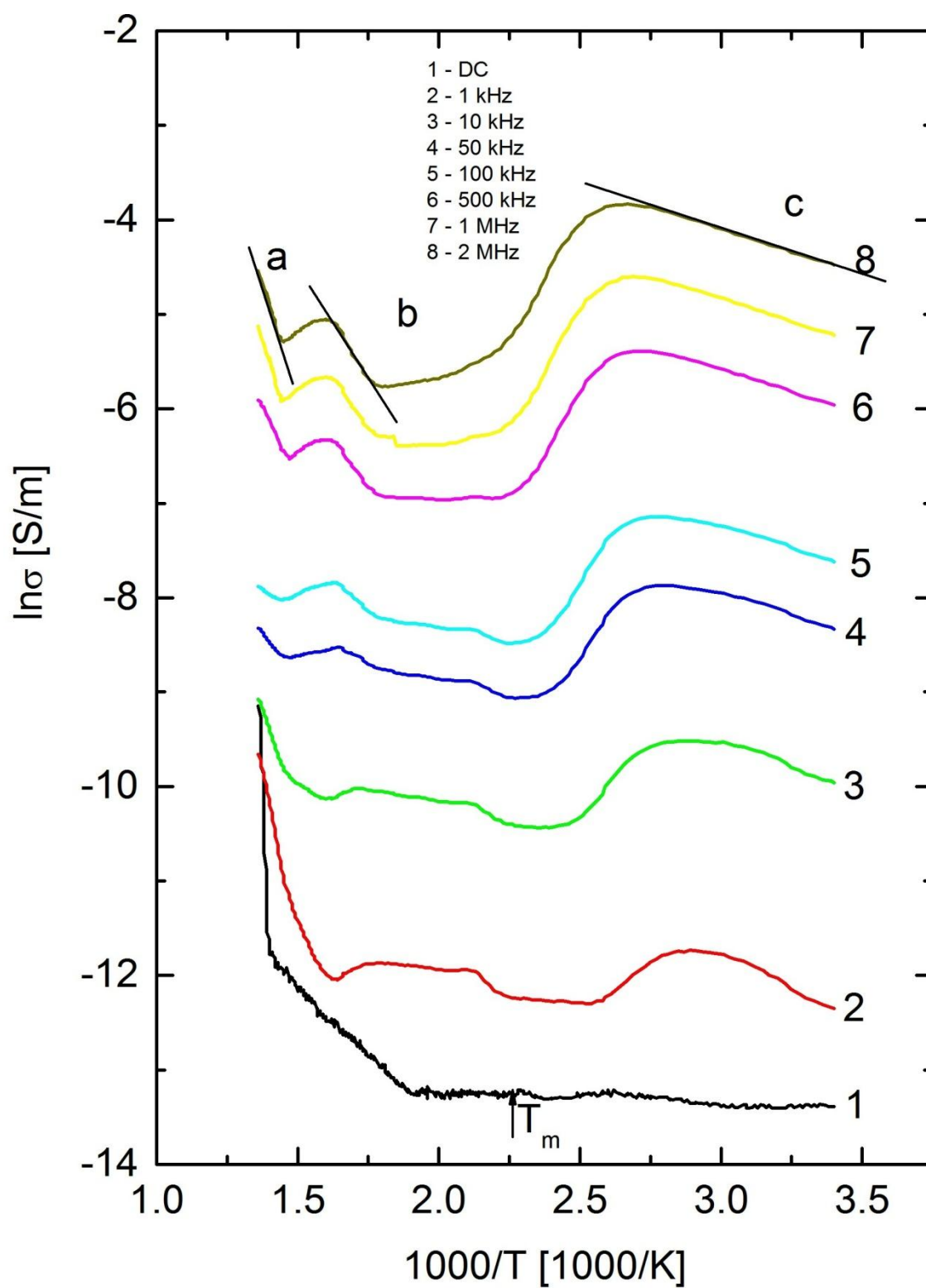
Rys. 31.1. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBT.



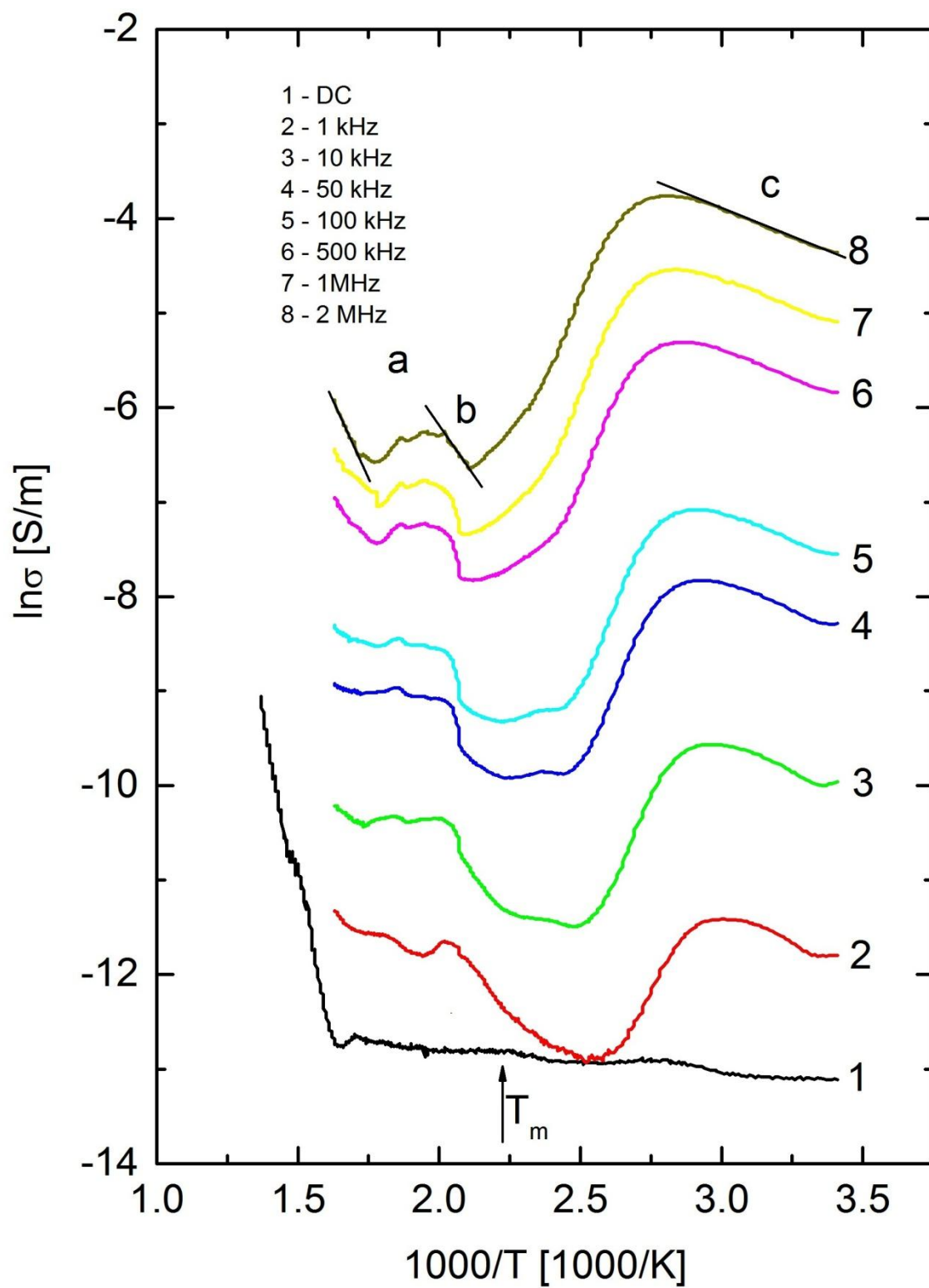
Rys. 31.2. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBTS30.



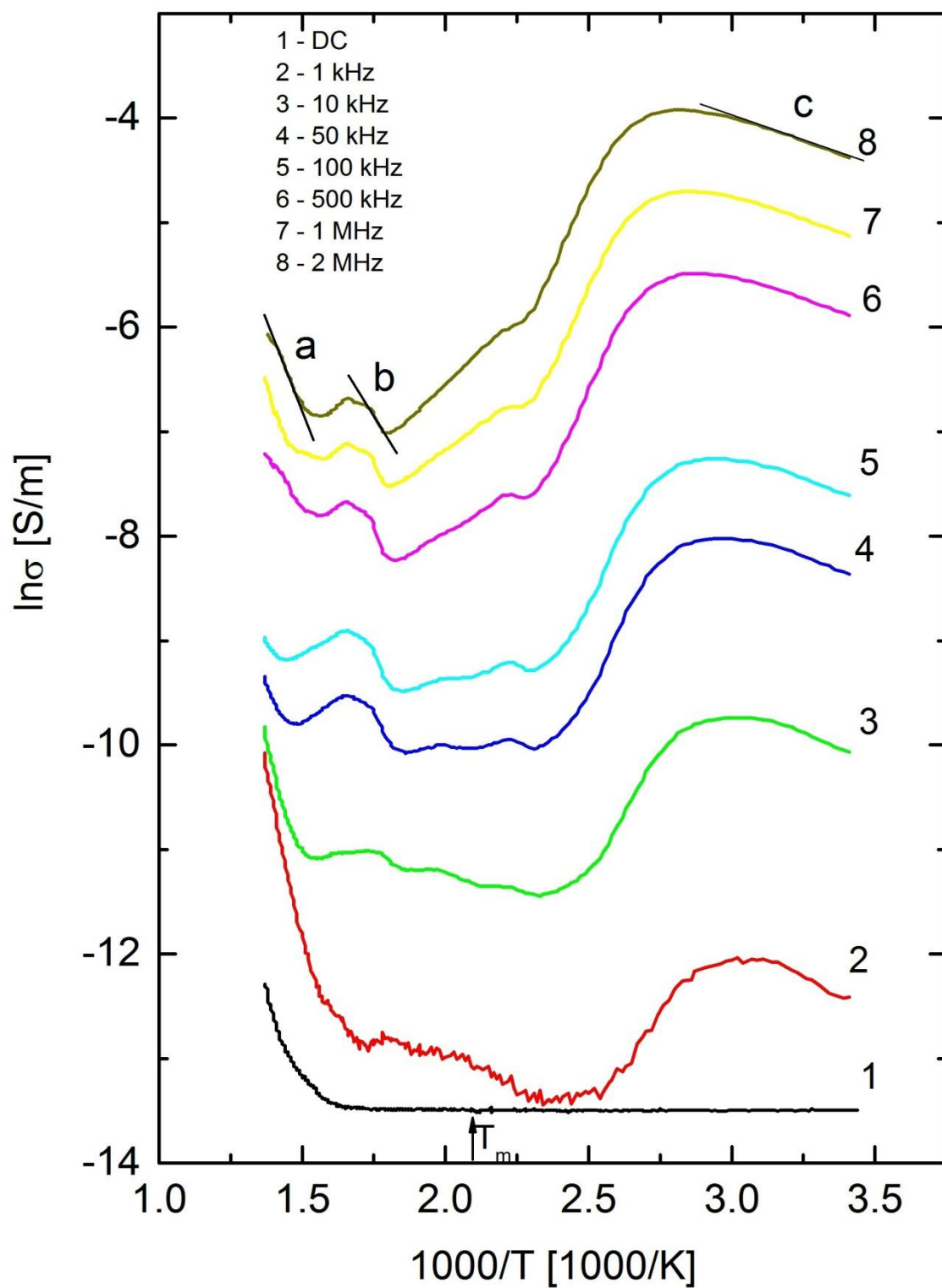
Rys. 31.3. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBTS30P1.



Rys. 31.4. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBTS30P1.5.



Rys. 31.5. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBTS30P2.



Rys. 31.6. Zmiany temperaturowe przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego i stałoprądowego dla NBTS30P2.5.

Skład	Zakres temperatur	Energia aktywacji [eV]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$	a	0.94
	b	2.28
	c	0.36
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$	a	0.69
	b	0.63
	c	0.17
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{TiO}_3$	a	0.55
	b	0.40
	c	0.12
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{TiO}_3$	a	0.80
	b	0.45
	c	0.14
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$	a	0.55
	b	0.36
	c	0.55
$[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$	a	0.60
	b	0.40
	c	0.13

Tabela 3. Energia aktywacji badanych materiałów dla wybranej częstotliwości.

W przypadku wszystkich badanych próbek wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się stałoprądowa elektryczna przewodność właściwa σ . Największe wartości σ mają próbki NBT. Wzrost koncentracji prazeodymu powoduje obniżenie wartości σ w całym zakresie badanych temperatur.

Dla wszystkich badanych próbek stwierdzono następującą prawidłowość: w zakresie niskich temperatur wraz ze wzrostem temperatury zachodzi silny spadek wartości przewodnictwa elektrycznego, po którym następuje jego wzrost. W obszarze przemiany fazowej przewodnictwo osiąga lokalne maksimum dla każdej częstotliwości

poła pomiarowego. Przeprowadzone badania przewodnictwa elektrycznego wskazują, że dominującym procesem transportu jest tzw. *hoppingowy* mechanizm przewodnictwa elektrycznego [3-6]. Przewodnictwo zmiennoprądowe w przypadku mechanizmu pasmowego zmniejsza się, podczas gdy dla mechanizmu hoppingowego wzrasta ze wzrostem częstotliwości.

Widoczne na każdym wykresie minimum wartości przewodnictwa elektrycznego może być spowodowane zmianą mechanizmu przewodnictwa hoppingowego na *tunelowy* [6]. Zjawisko takie występuje często w materiałach ferroelektrycznych wskutek wzbudzenia termicznego, wówczas nośniki ładunku elektrycznego wykonują przeskoki (hopping) przez barierę potencjału rozdzielającą miejsce lokalizacji ewentualnie tunelują przez tę barierę. W materiałach o wąskim paśmie przewodnictwa i silnym oddziaływaniu nośników z fononami tworzą się quasicząstki tzw. *małe polarony*, których rozmiary są mniejsze od odległości międzyatomowych. W materiałach o szerokim paśmie przewodnictwa silne oddziaływanie elektron - fonon powoduje powstawanie *dużych polaronów* o rozmiarach przekraczających nawet kilka stałych sieciowych. Wraz z obniżeniem temperatury spada prawdopodobieństwo hoppingu, natomiast szerokość pasma polaronowego rośnie, aby w dostatecznie niskich temperaturach przejść w transport pasmowy. W kryształach o wiązaniu jonowym występuje szczególnie silne sprzężenie między elektronami przewodnictwa, a drganiami optycznymi kryształu. Zgodnie z [6, 7], w materiałach ferroelektrycznych o strukturze typu perowskitu istnieją bardzo dogodne warunki do powstawania polaronów, ze względu na występujące w nich silne wiązania jonowe z równoczesną wysoką wartością przenikalności elektrycznej. Powstające polarony z pewnym prawdopodobieństwem mogą wykonywać tunelowanie przez barierę potencjału (oddzielającą dwa położenia lokalizacji) jak również przeskoczyć przez tę barierę. Przy czym w zakresie niskich temperatur przeważa proces tunelowania, a w zakresie wysokich temperatur hoppingu.

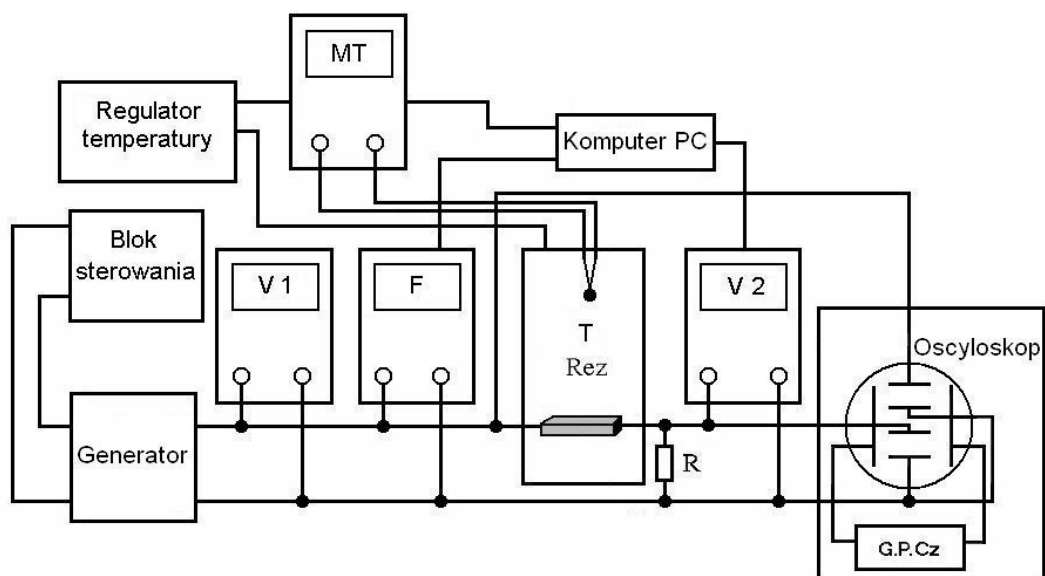
- [1] W.Śmiga, Wpływ domieszki litu na strukturę i własności elektrofizyczne polikrystalicznego niobianu sodu. Praca doktorska, Sosnowiec (2004)

- [2] W.T.Eadie, D.Dryard, F.E. James, M.Ross, B.Sadoulet, Statistical methods in experimental physics. North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London (1971)
- [3] E.Barsoukov, J.Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy – theory, experimental and applications. Wiley, New Jersey (2005)
- [4] A.R.West, D.C.Sinclair, N.Hirose, Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics by impedance spectroscopy. Journal of Electroceramics, 1, 65 (1997)
- [5] P.Węgierek, P.Billewicz, Research on jump mechanism of electric charge transfer probability in gallium arsenide irradiated with H⁺ ions. Przegląd elektrotechniczny, 11b, 364-365 (2012)
- [6] H.Bättger, v.V.Bryksin, Hopping Conduction in Solids. Akademie-Verlag, Berlin (1985)
- [7] A.K.Jonscher, Universal relaxation law. Chelsea dielectrics Press, London (1996)

9. Badania właściwości elektromechanicznych

Badania efektu piezoelektrycznego otrzymanych materiałów wykonano wykorzystując stanowisko pomiarowe, którego schemat blokowy przedstawiono na rys. 32 wykonano.

Analizując otrzymane dane eksperymentalne, stwierdzono, iż tylko dwie badane próbki: NBT oraz NBTS30P2.5 wykazują mierzalny efekt piezoelektryczny o parametrach odpowiednio $d_{33}=60 \frac{\text{pC}}{\text{N}}$ i $k_{33}=23\%$ oraz $d_{33}=121 \frac{\text{pC}}{\text{N}}$ i $k_{33}=32\%$. Bardzo słaba aktywność piezoelektryczna charakteryzuje próbkę z zawartością 2% prazeodymu - NBTS30P2. Zachowanie takie może być związane z sugerowaną wynikami badań rentgenowskich obecnością obszarów fazy tetragonalnej w matrycy regularnej dla tej próbki. Pozostałe próbki nie wykazują aktywności piezoelektrycznej. Brak aktywności piezoelektrycznej jest niezrozumiały w przypadku próbki NBTS30, która wykazuje pętle histerezy dielektrycznej podobne do występujących w ferroelektrykach klasycznych.



Rys. 32. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania wartości współczynników piezoelektrycznych metodą rezonansu – antyrezonansu (schemat blokowy) [1]:

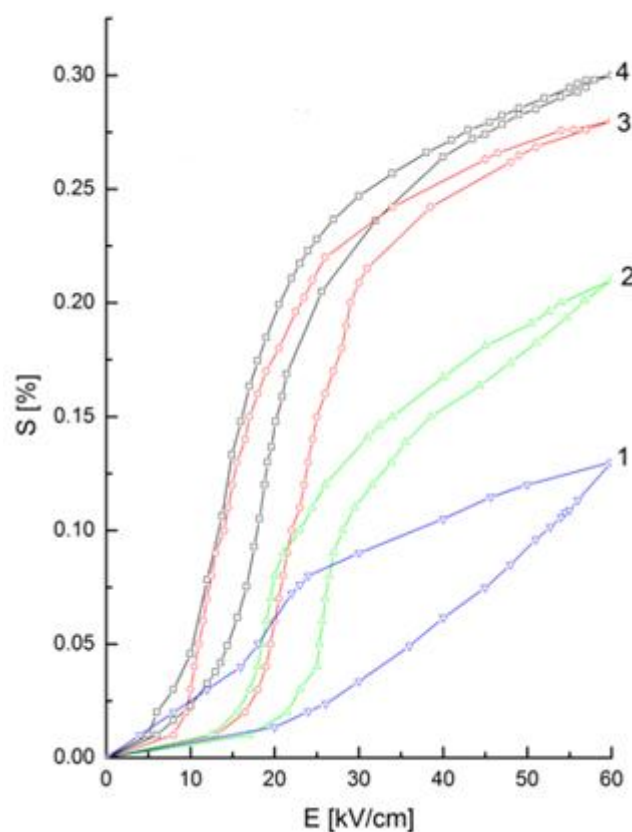
- Rez - badana próbka,
- T- termostat,
- MT - cyfrowy miernik temperatury TM917,
- Generator - sterowany generator napięcia sinusoidalnego HP,
- F- miernik częstotliwości,
- R- opornik 1kΩ,
- V1 , V2 -woltomierze cyfrowe,
- komputer PC,
- oscyloskop,
- G.P.Cz. – generator podstawy czasu.

Celem sprawdzenia możliwości zastosowań otrzymanego materiału w technologii sensorów i aktuatorów, zostały wykonane pomiary odkształcenia indukowanego polem elektrycznym o częstotliwości 1Hz. Pomiary te przeprowadzono za pomocą czujnika przesunięcia (Millitron, model 1240) przy amplitudzie pola elektrycznego z zakresu 0 do 60 kV/cm. Wartości znormalizowanego odkształcenia, policzonego ze wzoru $d_{33}^* = \frac{S_{max}}{E_{max}}$ zostały zamieszczone w tabeli 4.

Skład	d_{33}^* $\left[\frac{pm}{V}\right]$
NBT	216
NBTS30	350
NBTS30P1	391
NBTS30P1.5	466
NBTS30P2	500
NBTS30P2.5	—————

Tabela 4. Wartości odkształcenia znormalizowanego d_{33}^* .

Wartość d_{33}^* zwiększa się po wprowadzeniu do NBT jonów strontu. Zwiększa się również po wprowadzeniu do NBTS30 jonów prazeodymu osiągając dla NBTS30P2 wartość $500 \frac{pm}{V}$. Tak wysoka wartość odkształcenia może być spowodowana indukowaniem przez pole elektryczne mikroobszarów fazy tetragonalnej oraz ruchem ścian domenowych wyindukowanej fazy. Wysoka wartość odkształcenia indukowanego polem elektrycznym oraz mała histereza zależności $S(E)$ wskazuje na możliwość zastosowania NBTS30P2 jako elementu czynnego aktuatora.



Rys. 33. Zależność odkształcenia od natężenia pola elektrycznego dla NBT (1), NBTS30 (2), NBTS30P1.5 (3) i NBTS30P2 (4).

- [1] G.Stopa, Właściwości roztworów stałych na bazie tytanianu sodowo-bizmutowego $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$. Rozprawa doktorska, Sosnowiec (2015)

10. Badania właściwości mechanicznych

Pomiędzy przyłożonym do materiału naprężeniem, a wywołanym odkształceniem (dla niewielkich odkształceń) istnieje proporcjonalność zwana prawem Hooke'a [1, 2]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_n \quad (66)$$

gdzie:

σ - naprężenie rozciągające,

E – moduł Younga,

ε_n - odkształcenie liniowe.

Podczas wydłużania materiału następuje zwykle zmniejszenie przekroju poprzecznego, którego miarą jest odkształcenie poprzeczne ε_p . Ujemny stosunek odkształcenia poprzecznego do odkształcenia liniowego w zakresie odkształceń plastycznych nazywany jest *liczbą Poissona* ν :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n} \quad (67)$$

gdzie:

ε_p – odkształcenie poprzeczne,

n – dowolny kierunek prostopadły do m .

Przy małych odkształceniach γ jest wprost proporcjonalne do *naprężenia stycznego* τ , a współczynnik proporcjonalności nazywany jest zwykle *modułem sprężystości poprzecznej* (modułem Kirchhoffa) G :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (68)$$

gdzie:

τ - *naprężenie ścinające*,

γ - *odkształcenie postaciowe*.

Przy czym *moduł Kirchhoffa* dla materiałów izotropowych bezpośrednio zależy od modułu Younga i współczynnika Poissona:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (69)$$

Modułem, określającym właściwości sprężyste materiału jest również *moduł odkształcenia objętościowego (moduł ścisłości)*:

$$K = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right) \quad (70)$$

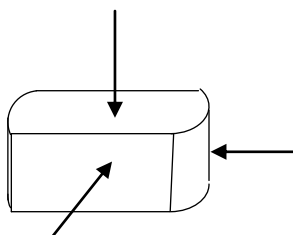
gdzie:

V_L - prędkość fal podłużnych,

V_T - prędkość fal poprzecznych,

ρ - gęstość pozorna próbek.

W celu wyznaczenia modułów sprężystości została wykorzystana ultradźwiękowa metoda pomiaru [3-5]. Do badań przygotowano próbki w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 12mm×10mm×8mm. W punktach pomiarowych oznaczonych strzałkami (rys. 34) przeprowadzono szczegółowe badania aparatem UZP-1 (INCO- VERITAS) stosując do pomiarów prędkości fal podłużnych głowice ultradźwiękowe o częstotliwości $f = 10$ MHz (olej jako ośrodek sprzęgający) i głowice o częstotliwości $f = 2$ MHz (balsam kanadyjski jako ośrodek sprzęgający) dla pomiarów fal poprzecznych.



Rys. 34. Kierunki pomiaru prędkości fal ultradźwiękowych.

Stałe materiałowe wyznaczono na podstawie zależności obowiązujących dla ośrodka trójwymiarowego:

$$E = \frac{V_L^2 \cdot \rho \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (71)$$

$$G = V_T^2 \rho \quad (72)$$

$$\mu = \frac{(V_L^2 - 2V_T^2)}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (73)$$

$$K = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right) \quad (74)$$

Anizotropię prędkości obliczono ze wzoru:

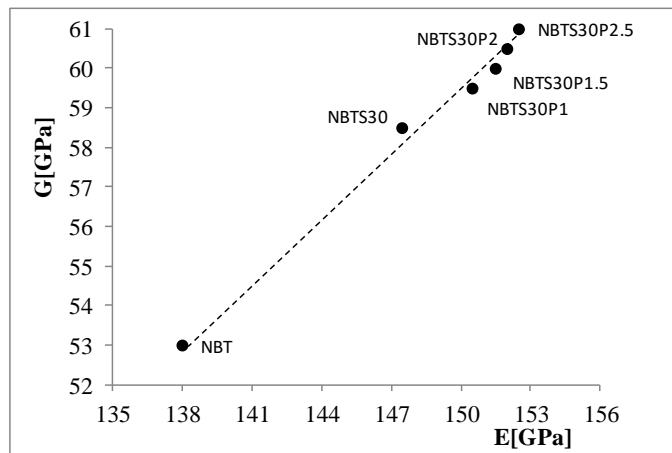
$$A = \frac{(V_{\max} - V_{\min})}{V_{\max}} \cdot 100\% \quad (75)$$

gdzie:

V_{\max} - maksymalna prędkość fali podłużnej dla próbki,

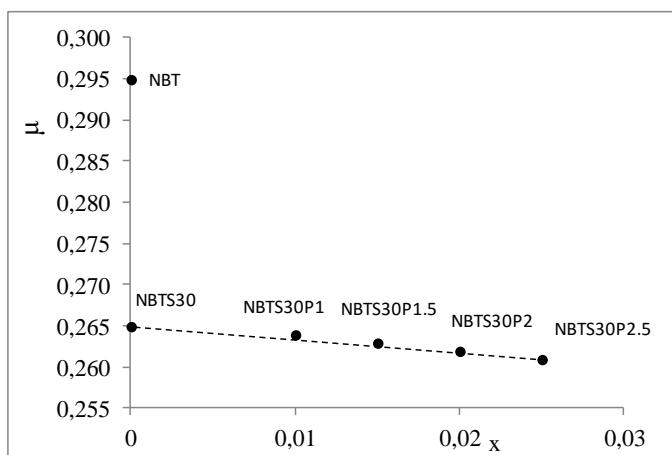
V_{\min} minimalna prędkość fali podłużnej dla próbki.

Dla ceramicznych materiałów izotropowych moduł Younga E , moduł Kirchhoffa G i moduł ściśliwości K spełniają proporcjonalności $\frac{G}{E} \approx \frac{3}{8}$ oraz $\frac{K}{G} = \frac{5}{3}$ [2, 6]. Analiza uzyskanych danych eksperymentalnych potwierdza, że badane próbki charakteryzuje mała anizotropia około 1% i spełnione są w/w warunki przyjmując w pierwszym wypadku wartość 3.75 a w drugim 1.67.

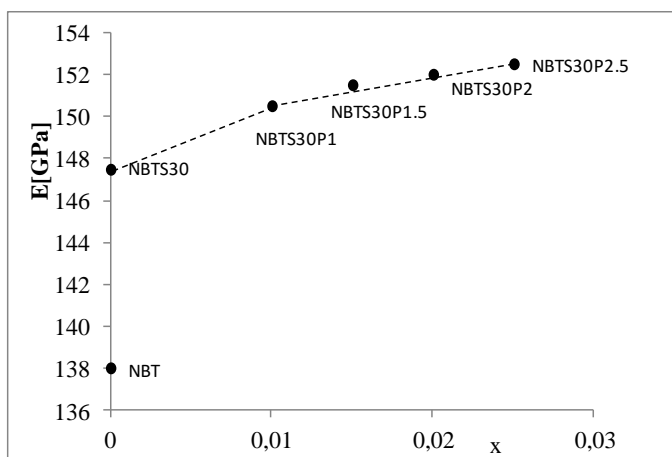


Rys. 35. Związek modułu ścinania G i modułu Younga E dla badanych materiałów.

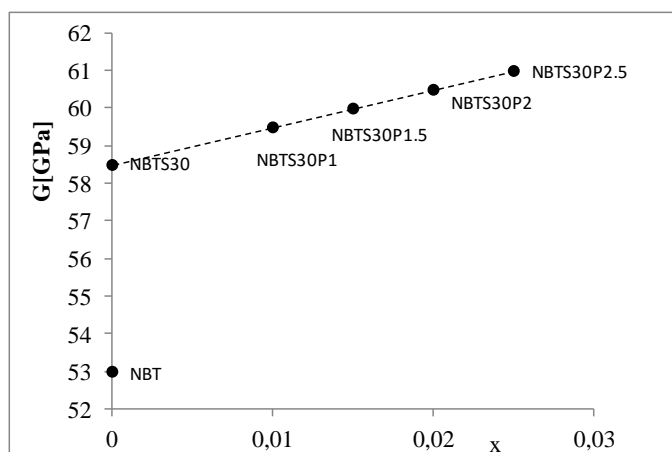
Współczynnik Poissona w badanych próbkach osiąga najwyższą wartość dla NBT, znacznie zmniejsza się dla NBTS30, a ze wzrostem zawartości prazeodymu nieznacznie zmniejsza się (rys. 36). Zachowanie się tego współczynnika wskazuje, że w badanych materiałach występuje mniejsza zmiana objętości przy odkształceniu niż w materiale podstawowym.



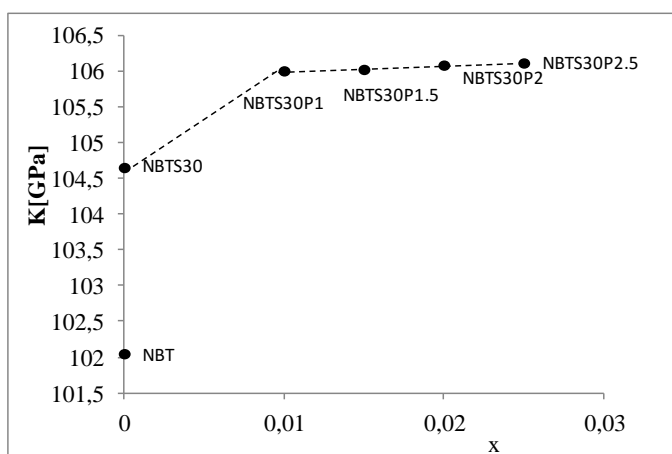
Rys. 36. Zależność współczynnika Poissona ν od procentowej zawartości prazeodymu dla $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$, $x=0; 0.010; 0.015; 0.020; 0.025$.



Rys. 37. Zależność modułu Younga E od procentowej zawartości prazeodymu dla $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$, $x=0; 0.010; 0.015; 0.020; 0.025$.



Rys. 38. Zależność modułu ścinania G od procentowej zawartości prazeodymu dla $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$, $x=0; 0.010; 0.015; 0.020; 0.025$.



Rys. 39. Zależność modułu odkształcenia objętościowego K od procentowej zawartości prazeodymu dla $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$, $x=0.010; 0.015; 0.020; 0.025$.

Biorąc pod uwagę wartości zarówno modułu Younga E , modułu ścinania G , modułu odkształcenia objętościowego K można stwierdzić, iż zwiększają się one ze wzrostem stężenia jonów prazeodymu Pr , przyjmując najwyższe wartości dla próbki $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$ ($E=152.75\text{GPa}$, $G=60.61\text{GPa}$, $K=106.12\text{GPa}$). Wysokie wartości wymienionych parametrów badanych materiałów upoważniają do zaliczenia ich do grupy tzw. *materiałów sztywnych*.

- [1] R.Pampuch, Zarys nauki o materiałach. Materiały ceramiczne. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1977)
- [2] D. Schreiber, In: Elastic constants and their measurement. McGraw-Hill, New York (1973)
- [3] J. Piekarczyk, H.W.Hennicke, R.Pampuch: The determining the elastic constants of porous zinc ferrite materials. *cfi/Ber.D.K.G.* 59, 227-232 (1982).
- [4] J.Białoskórski, J.Piekarczyk, Właściwości sprężyste, twardość i energia pękania materiałów ceramicznych. *Prace Ko-misji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny*, 16, 287-291 (1997)
- [5] W.Piekarczyk, M.Wozniak, T. Graule, Y. de Hazan, D.Kata, J.Lis, Ultrasonication as a method for examination of glasses derived from UV curable nanosilica pastes. *Ceramic Materials*, 62, 288-293 (2010)
- [6] J. Kováčik, Correlation between elastic modulus, shear modulus, Poisson's ratio and porosity in porous materials. *Adv. Eng. Mater.*, 10, 250-252 (2008)

11. Podsumowanie i wnioski

Celem pracy było uzyskanie ceramiki o optymalnym składzie chemicznym na bazie $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, o dużej gęstości zbliżonej do gęstości rentgenowskiej, o drobnokrystalicznej strukturze i udowodnienie tezy, iż odpowiedni dobór domieszki oraz warunków technologicznych pozwoli otrzymać materiał o dobrych właściwościach elektrycznych i mechanicznych. Korelacja oraz analiza uzyskanych wyników pozwala na stwierdzenie, że teza ta została udowodniona:

- 1) wykorzystanie metody konwencjonalnego spiekania w fazie stałej następujących materiałów:
 - $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$,
 - $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$,
 - $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{TiO}_3$,
 - $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.985}\text{Pr}_{0.015}\text{TiO}_3$,
 - $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{TiO}_3$,
 - $[(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}]_{0.975}\text{Pr}_{0.025}\text{TiO}_3$pozwoлиło na uzyskanie materiałów o oczekiwanych parametrach,
- 2) badania EDS w ujęciu statystycznym potwierdziły czystość chemiczną badanych próbek i wykluczyły udział w nich innych pierwiastków niż wynikających z założonego składu chemicznego; granice ziaren są dobrze widoczne, z małą liczbą porów,
- 3) wykonane badania EPMA (Electron Probe Microbeam Analysis) tzw. „mappingi” wykazały równomierne rozmieszczenie pierwiastków i potwierdziły skład jakościowy wszystkich badanych próbek,
- 4) z analizy rentgenowskich badań strukturalnych wynika, że parametry sieciowe komórki elementarnej zwiększają lub zmniejszają swoją wartość odpowiednio po wprowadzeniu do NBT jonów strontu lub prazeodymu. Wynika to z faktu, że promień jonowy strontu jest większy a prazeodymu mniejszy od średniego promienia jonów podsieci A. Zwiększenie wartości modułów sprężystości po wprowadzeniu do NBT obydwu jonów może wskazywać na powstanie silniejszego oddziaływania między jonami sieci krystalicznej,

- 5) wraz ze zwiększaniem koncentracji jonów prazeodymu zmniejsza się rozmiar ziaren (potwierdzają to również pomiary prędkości fal ultradźwiękowych: w materiałach o ziarnach mniejszych, z większą liczbą granic fala ultradźwiękowa rozprzestrzenia się wolniej niż w materiale o dużych ziarnach),
- 6) modyfikowanie NBT jonami strontu i prazeodymu powoduje, iż znacznie zmniejsza się pole koercji. Oznacza to, że uzyskane materiały stosunkowo łatwo ulegają procesowi przepolaryzowania, co ma istotne znaczenie przy ich uwzględnieniu w zastosowaniach technicznych; wzrasta również stopień rozmycia przenikalności elektrycznej oraz stratności elektrycznej w ich maksimum,
- 7) przyłożenie jednoosiowego naprężenia ściskającego powoduje poszerzenie piku krzywych $\epsilon(T)$, i $\tan\delta(T)$ stopniowe ich zmniejszanie i przemieszczenie w stronę wyższych temperatur. Pomiary te wyróżniają ciśnienie progowe $p_{\text{prog}} \approx 200 \text{ bar}$ jako ciśnienie charakterystyczne. Wpływ ciśnienia jednoosiowego na właściwości materiałów ferroelektrycznych można rozpatrywać w kontekście jego działania na dynamikę domen ferroelektrycznych (obszarów polarnych) utrudniającego przeorientowanie tych domen (obszarów polarnych) prowadząc do zmniejszenia wartości przenikalności elektrycznej. Zastosowany nacisk jednoosiowy do 1500 barów nie spowodował mechanicznej degradacji badanych materiałów; otrzymane materiały charakteryzują się lepszymi parametrami mechanicznymi niż materiał podstawowy (NBT) i mogą być zastosowane w elementach czynnych przetworników, czujników i siłowników pracujących pod obciążeniem,
- 8) podstawienie kationów podsieci A przez kationy strontu Sr i prazeodymu Pr spowodowało przejście od właściwości ferroelektrycznych do relaksorowych, bardzo ważne z punktu widzenia możliwości kontrolowania i wzmocnienia właściwości materiału w procesie projektowania nowych urządzeń elektronicznych,
- 9) wysoka wartość odkształcenia indukowanego polem elektrycznym $S(E)$ oraz mała histereza zależności $S(E)$ wskazuje na możliwość zastosowania NBTS30P2 jako elementu czynnego w sensorach lub w aktuatorach,
- 10) dwukrotnie wzrosła wartość d_{33} dla NBTS30P2.5 oraz o 1/3 wartość k_{33} w stosunku do czystego NBT.

Podsumowując rezultaty przeprowadzonych badań dochodzimy do wniosku, że wprowadzenie do NBT jonów strontu i prazeodymu spowodowało korzystne dla ewentualnych zastosowań znaczące zmiany jego właściwości m.in.:

- wzmocniło właściwości piezoelektryczne (NBTS30P2.5),
- wzmocniło cechy relaksacyjne,
- zwiększyło wartość elektroodkształcenia (odkształcenia indukowanego polem elektrycznym $S(E)$) oraz zmniejszyło jego histerezę,
- wzmocniło właściwości mechaniczne,
- obniżyło pole koercji.

Publikacje własne:

1. B.Garbarz-Glos, D.Sitko, A.Budziak, K.Bormanis, M.Antonova, **G.Klimkowski**, W.Śmiga, The electrical properties of $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution. *Ferroelectrics*, 424,1, 36-41, (2011)
2. K. Pytel, J. Suchanicz, **G.Klimkowski**, M. Livinsh, A. Sternberg, Influence of uniaxial pressure on dielectric properties of the PLZT-x/65/35 (x=11 and 13) ceramics. *Ferroelectrics*, 436, 29-37 (2012)
3. J.Suchanicz, D.Sitko, **G.Klimkowski**, B.Garbarz-Glos, M.Sokolowski, M.Antonova, A.Sternberg, Influence of uniaxial pressure and aging on dielectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics. *Phase Transitions*, 86, 893-902 (2013)
4. J.Suchanicz, A.Faszczyk, **G.Klimkowski**, U.Lewczuk, M.Karpierz, A.Sternberg, Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}(\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 + 0.5\%\text{MnO}_2$ ceramics. *Ferroelectrics*, 455, 136-141 (2013)
5. J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczyk, A.Pękala, K.Konieczny, M.Antonova, A.Sternberg, Influence of compressive stress on dielectric and ferroelectric properties of the $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics. *IOP Conf.Series: Mat.Sci.Eng.*, B49, 012038 (2013)
6. J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczyk, K.Konieczny, B.Garbarz-Glos, M.Antonova, A.Sternberg, Influence of compressive stress on dielectric properties of $0.9\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ - $0.9\text{PbLu}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 463, 78-82 (2014)
7. **G.Klimkowski**, J.Suchanicz, M.Karpierz, U.Lewczuk, I.Faszczyk, K.Konieczny, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, Uniaxial pressure effect on dielectric properties of $0.7\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_3$ - 0.3SrTiO_3 ceramics. *Ferroelectrics*, 464, 94-100 (2014)
8. J.Suchanicz, K.Konieczny, I.Faszczyk, M.Karpierz, U.Lewczuk, **G.Klimkowski**, M.Antonova, A.Sternberg, Sb effect on structural, dielectric and

- ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 479, 8-14 (2015)
9. J.Suchanicz, **G.Klimkowski**, D.Sitko, M.Antonova, A.Sternberg, SrTiO_3 and Pr effects on structural, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 485, 136-142 (2015)